

**LEED-Untersuchung der rekonstruierten
Pt(110)-Oberfläche**

Peter Fery

Disbui. München
1989



**LEED-Untersuchung der rekonstruierten
Pt(110)-Oberfläche**

**Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Geowissenschaften der
Ludwig-Maximilians-Universität München**

**vorgelegt von
Peter Fery
aus Basel
am 8.12.1988**

München 1988



Digitized by the Internet Archive
in 2026

1. Berichterstatter: Prof. Dr. D. Wolf
2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Moritz

Tag der mündlichen Prüfung: 9.6.1989

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	4
2. Experimentelle Voraussetzungen	6
2.1 Ultrahochvakuumanlage	6
2.2 Beugungsanordnung und Augersystem	8
2.2.1 LEED-Diffraktometer	8
2.2.2 Auger-Elektronen-Spektrometer	11
2.3 Kristall und Kristallmanipulator	11
2.3.1 Kristall und Präparation an der Luft	11
2.3.2 Kristallmanipulator	12
2.3.3 Aufbau des Kristallhalters	13
3. Oberflächenanalyse mit LEED und AES	16
3.1 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	16
3.1.1 Elektronenbeugung an Oberflächen	16
3.1.2 LEED-Intensitätsmessung	16
3.1.3 Reflex-Profilmessung	17
3.2 Augerelektronenspektroskopie (AES)	18
3.2.1 qualitative Auger-Analyse	18
3.2.2 quantitative Auger-Analyse	19
4. Oberflächenpräparation	21
5. LEED-Strukturanalyse der (1x2) und (1x3)-Überstrukturen	26
5.1 Geometrie der Pt(110)-Oberfläche und Modellvorschläge für die (1x2)- und (1x3)-Rekonstruktionen	26
5.1.1 Geometrie der Pt(110)-Oberfläche	26
5.1.2 Modelle der (1x2)-Überstruktur	27
5.1.3 Modelle der (1x3)-Überstruktur	29
5.2 Ergebnisse von bisherigen Untersuchungen an der Pt(110)-Oberfläche	30

5.3 LEED-Strukturanalyse der (1x2)-Überstruktur	33
5.3.1 Durchführung der Strukturanalyse	33
5.3.2 Ergebnisse der Strukturanalyse	35
5.3.3 Vergleich mit anderen Untersuchungsergebnissen	43
5.3.4 Beeinflussung der theoretischen und experimentellen I/E-Spektren durch nichtstrukturelle Parameter	45
5.4 LEED-Strukturanalyse der (1x3)-Überstruktur	49
5.4.1 Durchführung der Strukturanalyse	49
5.4.2 Ergebnisse der Strukturanalyse	50
6. Phasenübergang von der (1x3) in die (1x2)-Überstruktur	59
7. Diskussion der Ergebnisse und Gründe für die Rekonstruktion	62
8. Adsorption von Kohlenmonoxid auf der Pt(110)-Oberfläche	66
8.1 Allgemeines	66
8.2 CO-Adsorption auf der (1x2)-Überstruktur	66
8.3 CO-Adsorption auf der (1x3)-Überstruktur	71
8.4 Modell der CO-(2x1)-p2mg-Überstruktur	72
8.5 Phasenübergang CO-(2x1)-p2mg $\rightleftharpoons$ (1x2)	74
8.6 Ermittlung der Aktivierungsenergie	82
8.7 Phasenübergang CO-(2x1)-p2mg $\rightleftharpoons$ (1x3)	83
8.8 Zusammenhang zwischen CO-Adsorption und katalytischer CO-Oxidation	88
9. Zusammenfassung	90
Anhang	93
A. Ionenkanone	93
B. Kohlenstoffüberstrukturen auf der Pt(110)-Oberfläche	94
C. Mechanismus der katalytischen CO-Oxidation nach Langmuir und Hinshelwood	97
D. Erläuterung von verwendeten Begriffen	98

a. Bedeckung	98
b. Nomenklatur der Überstrukturen	98
c. Reflexindizierung	98
d. R-Faktor	98

Literaturverzeichnis	99
-----------------------------	----

1. Einleitung

Die elektronischen Eigenschaften von Halbleiteroberflächen, die katalytische Aktivität und Korrosionsbeständigkeit von Metalloberflächen und weitere zahlreiche physikalische und chemische Vorgänge mit technologischer Bedeutung, die auf Oberflächen ablaufen, intensivierten in den letzten zwei Jahrzehnten die Oberflächenforschung.

Die Basis für das Verständnis dieser physikalischen und chemischen Vorgänge bildet die Untersuchung an einkristallinen Oberflächen. Die Oberflächenstruktur einkristalliner Materialien und deren Eigenschaften kann mit ihrem modellhaften Charakter maßgeblich zur Klärung vieler Oberflächenphänomene beitragen.

Jedoch erst die Entwicklung bzw. Weiterentwicklung zahlreicher oberflächenstrukturempfindlicher Untersuchungsmethoden in den letzten zwei Jahrzehnten ermöglichte es, die atomare Struktur der Oberfläche einer Analyse zugänglich zu machen.

Neben den schon länger bekannten oberflächenstrukturempfindlichen Methoden wie LEED / 1 / (low energy electron diffraction), Feldionenmikroskopie und Streuung nieder- und mittelergetischer Ionen etablierten sich in den letzten Jahren mehrere neue Verfahren, von denen das Rastertunnelmikroskop / 2, 3, 4 / und die Röntgenstreuung an Oberflächen / 5 / besondere Aufmerksamkeit erregte.

Von allen Untersuchungsmethoden muß die LEED-Methode, die mit niederenergetischen Elektronen im Bereich von 20 eV – 300 eV arbeitet, derzeit als eines der effektivsten und genauesten Verfahren für die Oberflächenstrukturanalyse von Einkristallen angesehen werden. Mehrere hundert Oberflächenstrukturen, unter denen sowohl einfache nichtrekonstruierte als auch komplizierte rekonstruierte Oberflächen und Adsorbatstrukturen waren, wurden mit LEED sehr zufriedenstellend gelöst. Einen entscheidenden Fortschritt in der Lösung der Oberflächenstrukturen mit LEED wurde mit der Verbesserung der theoretischen und numerischen Beschreibung der Vielfachstreuung / 6, 7 / erreicht. Die erreichbare Auflösung ist noch von der einer üblichen Röntgenstrukturanalyse im Kristallvolumen weit entfernt, erlaubt aber Oberflächenstrukturen mit einer Genauigkeit von $\sim 0.01 \text{ \AA}$ zu lösen.

In dieser Arbeit wird versucht, die Oberflächenstruktur der Pt(110)-Oberfläche mit LEED zu bestimmen und die Wechselwirkung der sauberen Oberfläche mit Kohlenmonoxid zu analysieren.

Diese Fragestellung ist nicht nur vom rein wissenschaftlichen Standpunkt interessant, sondern hat auch in zahlreichen technischen Prozeßen, in denen die einzigartige katalytische Aktivität der Metalle der Platingruppe genutzt wird, eine entscheidende Bedeutung.

Aus den bisherigen Untersuchungen geht hervor, daß die Pt(110)-Oberfläche, wie eine Reihe anderer Metall- und Halbleiteroberflächen, eine von der Volumenstruktur abweichende Atomanordnung aufweist / 8 /.

Eine zufriedenstellende Erklärung für dieses interessante Oberflächenphänomen, das in der Literatur als Rekonstruktion bezeichnet wird, konnte bisher noch nicht gegeben werden, und ist deshalb Gegenstand zahlreicher Diskussionen.

Eine ausreichend genaue Bestimmung der Oberflächenstruktur der Pt(110)-Fläche war bisher im Gegensatz zu den meisten anderen Rekonstruktionen auch noch nicht möglich. Ein Grund für die auftretenden Schwierigkeiten bei der Strukturbestimmung könnte sein, daß von der Rekonstruktion nicht nur die obersten drei Schichten der Oberfläche betroffen sind, sondern auch darunterliegende Schichten eine Verschiebung erfahren. Eine Berücksichtigung dieser Annahme ist jedoch erst mit der Erweiterung der Rechenkapazitäten seit kurzer Zeit möglich.

Deshalb wurde erstmalig in dieser Arbeit eine LEED-Strukturanalyse der Pt(110)-Oberfläche durchgeführt, die die ersten sechs Schichten der Oberfläche berücksichtigt. Mit dieser Analyse befaßt sich der zweite Teil dieser Arbeit, wo auch die notwendigen Informationen über die Durchführung der Strukturanalyse aufgeführt sind.

Am Anfang der Arbeit wird der experimentelle Aufbau für die LEED-Experimente und die Präparation der Pt(110)-Oberfläche beschrieben.

Der dritte Teil der Arbeit befaßt sich mit der Adsorption von Kohlenmonoxid auf der Pt(110)-Oberfläche.

Die Adsorption von Kohlenmonoxid auf der Pt(110)-Oberfläche bewirkt wie bei vielen anderen Adsorbat-Substratsystemen eine Veränderung der atomaren Struktur der Substratoberfläche.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen über die Kohlenmonoxidadsorption sollen nicht nur zeigen, welche atomare Veränderung an der Platinoberfläche während bzw. nach Adsorption bzw. Desorption von Kohlenmonoxid auftreten, sondern auch Hinweise auf den Mechanismus der Rekonstruktionsbildung geben.

2. Experimentelle Voraussetzungen

2.1 Ultrahochvakuumanlage

Die Voraussetzung für Oberflächenuntersuchungen im atomaren Bereich ist eine von Fremdatomen freie Oberfläche über einen möglichst langen Zeitraum. Ultrahochvakuum (UHV) gewährleistet diese Bedingungen. Aus diesem Grunde wurden alle Oberflächenuntersuchungen in einer Ganzmetall-UHV-Anlage (Abb. 1 und 2) durchgeführt.

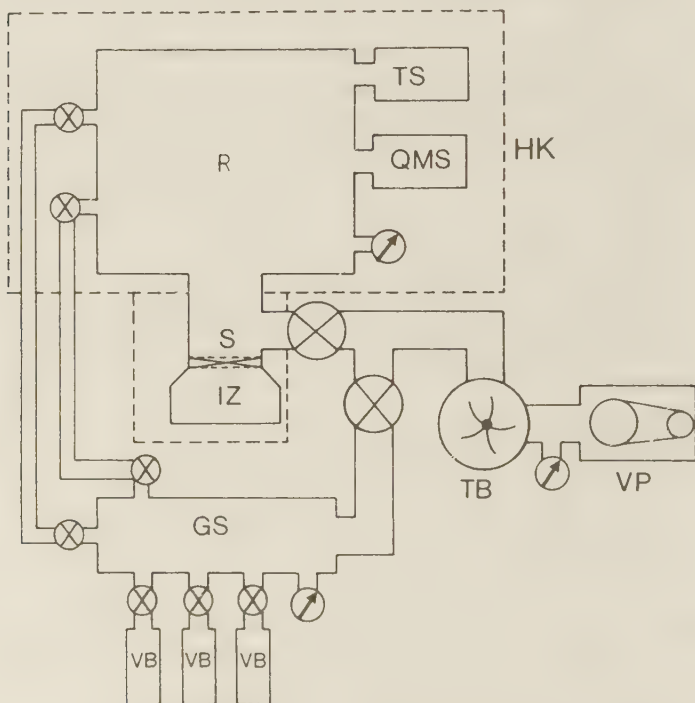


Abb. 1: Schemazeichnung des UHV-Pumpstandes mit dem Rezipienten und dem Gasinlasssystem

R: Rezipient IZ: Ionenzerstäuberpumpe TS: Titansublimationspumpe
 TB: Turbomolekularpumpe VP: Vorpumpe Ø: Druckmeßröhren
 X: Ventile HK: Heizkästen QMS: Quadrupolmassenspektrometer
 GS: Gasinlasssystem VB: Gasvorratsbehälter

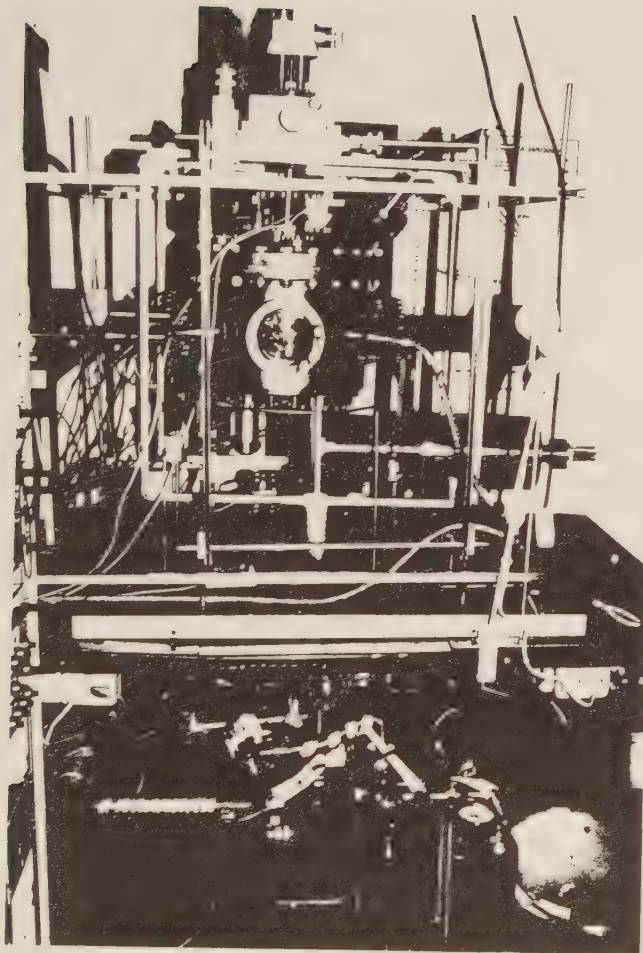


Abb. 2: Ansicht der UHV-Anlage



Hinter dem Fenster in der Symmetrieachse des Rezipienten befindet sich der Kristall auf den alle Meßvorrichtungen ausgerichtet sind (siehe Abb. 3). Der Rezipient wird von den drei Helmholtzspulenpaaren (siehe Kapitel 2.2.1) umgeben und ist mit dem Pumpsystem, das sich unterhalb des Rezipienten befindet, verbunden.

Die Anlage, bestehend aus einem UHV-Teil (Rezipient) und einem Hochvakuumteil, war mit einem zweistufigen Pumpsystem ausgerüstet. Die erste Stufe, eine Turbomolekularpumpe gekoppelt mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe schaffte einen Druck von 5×10^{-6} mbar. Nach 24 stündigem Ausheizen der UHV-Anlage bei 460 K / 9 / reduzierte eine Ionenzerstäuberpumpe kombiniert mit einer Titansublimationspumpe den Druck auf 5×10^{-11} mbar. Unterstützt wurde das gesamte Pumpsystem von einer der Turbomolekularpumpe vorgeschalteten Öldiffusionspumpe, die den Wasserstoffpartialdruck vermindern half. Die Abkopplung des Rezipienten vom Hochvakuumteil und der Turbomolekularpumpe ermöglichte ein metallgedichtetes UHV-Ventil, das nach dem Ausheizen nur noch zum Abpumpen von eingelassenen Gasen geöffnet wurde. Der Basisdruck von 5×10^{-11} mbar, der bei geschlossenem Hauptventil von der Ionenzerstäuberpumpe bestimmt wurde, stieg im Rezipienten während des Meßbetriebes nur unwesentlich an. Ein zwischen der Ionenzerstäuberpumpe und dem Rezipienten befindliches Schmetterlingsventil gestattete eine Drosselung der Pumpleistung und verhinderte eine Vergiftung der Pumpe durch in den Rezipienten eingelassene, reaktive Gase.

Die für die Versuche notwendigen Gase konnten über ein UHV-Dosierventil kontrolliert in den Rezipienten eingelassen werden.

Die Druckmessung im UHV und Hochvakuumteil erfolgte mit Ionisationsmeßröhren, während für die Partialdruckmessung ein Quadrupolmassenspektrometer zur Verfügung stand. Das Quadrupolmassenspektrometer wurde auch für die thermische Desorptionsspektroskopie verwendet.

2.2 Beugungsanordnung und Augersystem

2.2.1 Leed-Diffraktometer

Für die Untersuchungen der Kristalloberfläche stand ein LEED-Diffraktometer mit schwenkbarer Elektronenkanone, beweglichem Faradaybecher und einem Viergitter-LEED-System mit Leuchtschirm zur Verfügung (Abb.3).

Die verwendete Elektronenkanone entsprach dem üblichen Aufbau für Beugungsexperimente mit niederenergetischen Elektronen und war mit einer Wolfram-Haarnadelkathode, einem Wehneltzylinder in Kombination mit einer Anode zur Strahlerzeugung und einer elektrostatischen Linse zur Strahlfokussierung ausgerüstet / 9 /. Mit dieser Anordnung konnte eine

Strahlgeometrie mit einer geringen Strahldivergenz in einem Energiebereich von 10 eV bis 300 eV erreicht werden. Die optimalen Einstellwerte für die Linsen- und Wehneltspannung ergaben sich aus Reflexprofilmessungen mit Hilfe des Faradaybechers.

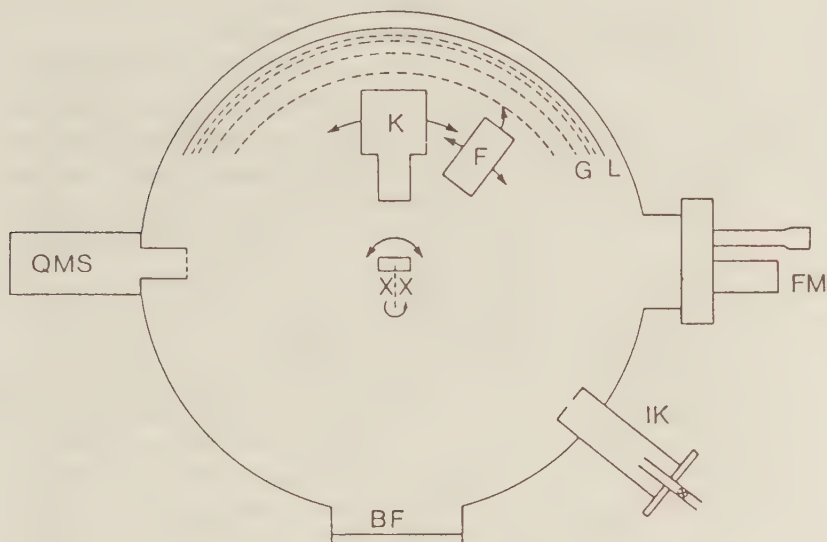


Abb. 3: Schemazeichnung des UHV-Rezipienten mit der LEED-Beugungsanordnung. Schnittebene ist die Fläche in der die Schwenkung der Elektronenkanone erfolgt.

XX: Kristall BF: Beobachtungsfenster G: Viergitter-LEED-System FM: Faradaymanipulator F: Faradaybecher K: Elektronenkanone IK: Ionenkanone L: Leuchtschirm QMS: Quadrupolmassenspektrometer

Die zusätzliche Möglichkeit, die Elektronenkanone in der horizontalen Ebene um den Mittelpunkt der Beugungskammer zu schwenken, erlaubte es einen größeren Ausschnitt des Beugungsraumes zu erfassen.

Um Oxidationsprozesse bei erhöhtem Sauerstoffpartialdruck im Rezipienten an der Kathode zu vermeiden, war die Wolframkathode im Gegensatz

zu früheren Versionen mit einer Iridiumaufhängung anstatt einer Tantalufhängung im Keramikblock befestigt.

Der Einfluß von äußeren magnetischen Störfeldern wurde durch eine vollständige Ummantelung der Elektronenkanone mit Mumetall fast völlig unterbunden. Drei zueinander senkrecht angeordnete Helmholtzspulenpaare, die den Rezipienten umgaben, schirmten zusätzlich die gesamte Beugungskammer vor äusseren magnetischen Feldern ab.

Der sichtbare Nachweis der am Kristall gebeugten Elektronen erfolgte mit einem Leuchtschirm, dem ein Viergitter-Netz-System vorgeschaltet war. Die beiden mittleren Netze filterten die inelastisch gestreuten Elektronen heraus, während das innerste Netz zur Abschirmung des Beugungsraumes geerdet war. Die elastisch gebeugten Elektronen wurden mit 5 kV Spannung auf den mit Zinksulfid beschichteten Leuchtschirm nachbeschleunigt und ergaben dort ein ausreichend helles Beugungsbild.

Die Ausstattung des LEED-Gitter-Systems mit vier Netzen ermöglichte dessen Einsatz im Augerbetrieb (siehe Kapitel 2.2.2).

Zur quantitativen Messung der gebeugten Elektronen wurde ein Faradaybecher eingesetzt, der auf einem um zwei Achsen schwenkbaren Manipulator befestigt war. Die eine Achse stand senkrecht zur Kanonenschwenkachse, während die andere Achse in der Ebene der Kanonenschwenkachse lag. Die Faradaybecherachsen und die Drehachsen des Kristall- und Elektronenkanonenmanipulators schnitten sich im Mittelpunkt der Beugungsanordnung (Abb. 3), wo sich der Kristall befand. Durch die gleichzeitige Bewegung der beiden Faradaybecherachsen konnte der gesamte reziproke Halbraum über der Kristalloberfläche erfasst werden.

Der Faradaybecher, bestehend aus einem Meßbecher zur Erfassung der elastisch gebeugten Elektronen und einem vorgeschalteten Netz, das die inelastisch gebeugten Elektronen herausfilterte, war zusätzlich mit einem vor die Becheröffnung schwenkbaren Blendensystem ausgestattet. Vier verschiedene Blenden, zwei Kreisblenden ($\varnothing$ 0.5 mm und 1 mm) und zwei Schlitzblenden (Breite 0.1 mm), die senkrecht zueinander angeordnet waren, konnten in situ mit Hilfe einer Drehvorrichtung am Manipulator vor die Becheröffnung geschwenkt werden. Mit diesem Blendensystem waren sowohl Integralintensitätsmessungen als auch Reflexprofilmessungen möglich (siehe Kapitel 3.1.2 und 3.1.3).

Die Faradaybecherachsen wurden durch zwei Schrittmotoren, die über ein Camac-Interface mit einem Rechner verbunden waren, gesteuert. Alle

übrigen Meß- und Steuerapparaturen, die für die Durchführung einer quantitativen Messung notwendig waren, waren ebenfalls über das Interface mit dem Rechner verbunden. Diese direkte Verbindung zum Rechner ermöglichte die automatisierte Durchführung von quantitativen Messungen und die Speicherung der anfallenden Daten.

2.2.2 Auger-Spektrometer

Beugungsexperimente an Oberflächen setzen unter anderem eine definierte chemische Zusammensetzung voraus. Eine Möglichkeit, die chemische Zusammensetzung zu bestimmen, bietet die Augerelektronenspektroskopie (AES), die ein Emissionsspektrum mit elementspezifischen Augerlinien liefert / 10, 11 /.

Als Elektronenquelle diente eine feststehende Kanone mit schrägem Einfall auf den Kristall, die bei einer Primärenergie von 3 kV je nach Emissionsstrom der Kathode einen Strahlstrom von 2 μA bis 50 μA lieferte. Der Nachweis der Augerelektronen erfolgte mit dem Viergitter-Netz-System, das als Gegenfeldanalysator eingesetzt wurde. An den zwei mittleren Gittern wurde eine variable Gegenspannung angelegt, die äußeren Gitter befanden sich auf Erdpotential und zwischen dem viertem Gitter und dem als Kollektor dienenden Leuchtschirm lag eine Saugspannung von 300 V an.

Die Umsetzung der registrierten Augerlinien in ein entsprechendes Spektrum übernahmen die elektronischen Zusatzgeräte der Augerspektrometerversorgung / 12, 13 /.

2.3 Kristall und Kristallmanipulator

2.3.1 Kristall und Präparation an Luft

Als Ausgangsmaterial für die Präparation der Pt(110)-Fläche wurden zwei stabförmige Einkristalle ($\varnothing$ 6 mm, Länge 20 mm) von zwei verschiedenen Firmen verwendet. Die Reinheit der Kristallstäbe wurde mit 99,999% angegeben, wobei die Hauptverunreinigungen Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor darstellten.

Beide Kristallstäbe wurden zunächst mit Laue-Rückstrahlaufnahmen nach der (110)-Fläche orientiert und mittels Funkenerosionssäge in Scheiben von 1 mm Dicke geschnitten. Von beiden Kristallstäben wurden zwei Schei-

ben mehrere Stunden in kochendem konzentriertem Königswasser (3 Teile konzentrierte Salpetersäure und 1 Teil konzentrierte Salzsäure) geätzt, bis die Scheiben von den beim Schneiden entstanden Pulverschichten befreit waren und die Laueaufnahmen nur noch einwandfreie Einkristallreflexe zeigten.

Zur genaueren Orientierung der Kristallscheiben (Genauigkeit der Laueaufnahmen $> 0.3^\circ$) wurden die Kristalle mit einem Bragg-Brentano-Diffraktometer auf 0.01° nachjustiert / 14 /.

Die auf 0.01° nachjustierten Kristallscheiben wurden mit Siliziumcarbid (2 Korngrößen 10–15 μm und 5 μm) geschliffen und anschließend mit sechs unterschiedlichen Diamantpasten (Korngrößen 15 μm , 7 μm , 3 μm , 1 μm , 0.7 μm , 0.25 μm) mechanisch poliert, um eine optisch spiegelnde Oberfläche zu erzeugen.

Die nun metallisch glänzende Kristalloberfläche zeigte in der Laueaufnahme ein (110)-Beugungsbild mit scharfen Einkristallreflexen. Eine abschließende Überprüfung der Orientierung am Bragg-Brentano-Diffraktometer ergab eine Abweichung der realen Oberfläche von der kristallographischen Fläche von 0.05° .

Auf ein abschließendes Ätzen der Kristallscheiben in Königswasser bzw eine elektrolytische Politur wurde verzichtet, um keine Ätzgruben bzw Welligkeiten auf der Kristalloberfläche zu erzeugen.

Vor dem Einbau ins Vakuum wurden die präparierten Kristallscheiben mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, um an der Oberfläche sich befindliche Kohlenwasserstoffe zu beseitigen und abschließend in destilliertem Wasser gespült.

2.3.2 Kristallmanipulator

Ein 3-Achsen Kristallmanipulator gestattete die Justierung der Kristalloberfläche auf den Mittelpunkt des Beugungssystems.

Der Kristallmanipulator erlaubte drei von einander unabhängige Translationsbewegungen in X,Y,Z-Richtung eines kartesischen Koordinatensystems (Genauigkeit 0.1 mm). Zusammen mit zwei Drehbewegungen, wobei die eine den Kristall um seine eigene Oberflächennormale (ϕ -Bewegung), die andere den Kristall in der horizontalen Ebene (θ -Bewegung) drehte, konnte die Kristalloberfläche in die jeweils beste Position gebracht werden. Zusätzlich zu diesen zwei Drehbewegungen war noch eine Kippbewegung

senkrecht zur horizontalen Ebene möglich, die eine Korrektur der senkrechten Kristalleinstellung ermöglichte. Der Schnittpunkt der Dreh- bzw. Kippachsen lag in der Kristalloberfläche und fiel mit dem Zentrum der Beugungskammer zusammen (siehe Abb.3).

2.3.3 Aufbau des Kristallhalters

Der Aufbau des Kristallhalters berücksichtigte die speziellen Anforderungen, die sich einerseits aus der Präparation des Kristalls im UHV, andererseits aus den zu beabsichtigenden Messungen ergaben.

Der Kristallhalter (Abb.4) bestand aus zwei Kupferblöcken, die auf einem Keramikblock (Pyrophyllit) befestigt waren. Zwischen den zwei Kupferblöcken war ein 0.1 mm dickes und 4 mm breites Tantalband mit Hilfe von Tantalklammern eingespannt, wobei einer möglichen Verformung des Tantalbandes durch thermische Ausdehnung durch eine spezielle Klemmvorrichtung entgegengewirkt wurde.

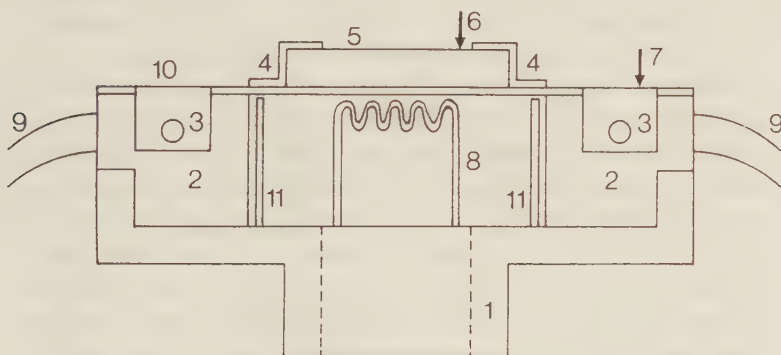


Abb.4 : Aufbau des Kristallhalters

- | | | |
|---------------------------------|----------------------|--------------------|
| 1: Keramikblock (Pyrophyllit) | 2: Kupferblöcke | 3: Edelstahl- |
| schrauben | 4: Platinlaschen | 5: Kristall |
| 6: Position des | 7: Position des | 8: Heizwendel |
| Pt-Pt/Rh-Thermoelements | Ni/Cr-Cu/Ni-Thermoe- | 9: Kupferkabel |
| lements | | 10: Tantalheizband |
| 11: Tantalschutzwand | | |

Der Kristall selbst war in der Mitte des Tantalbandes durch zwei sich überkreuzende Platinlaschen, die an das Tantalband geschweißt waren, fixiert.

Diese "sanfte" Fixierung gewährleistete eine exakte Positionierung des Kristalls ohne Gefahr einer mechanischen Deformierung, die bei einer Befestigung durch Punktschweißen nicht gegeben gewesen wäre.

Die Materialwahl des Bandes und der Kristallhalterungslaschen erfolgte unter den Gesichtspunkten der Duktilität und der hohen thermischen Belastbarkeit. Nachteile, die z.B. durch das hohe Sättigungsvermögen von Tantal gegenüber Sauerstoff bei höheren Temperaturen auftreten, wurden in Kauf genommen, weil sich die thermisch ebenfalls hochbelastbaren Materialien Wolfram und Molybdän wegen ihrer geringen Duktilität schwieriger verarbeiten ließen. Diese Anordnung der Halterung gestattete es, den Kristall durch direkten Stromdurchfluß durch das Tantalband auf Temperaturen von 1800 K zu heizen, ohne daß mechanische Deformationen am Kristallhalter und Kristall auftraten. Die Stromzuleitung erfolgte über zwei 4 mm dicke Kupferkabel, die in die Kupferblöcke eingeschweißt waren.

Um die Möglichkeit zu erhalten, den Kristall kühlen zu können, wurde zusätzlich eine Kühlvorrichtung an den Kristallhalter angebracht. Der Kristallhalter war dazu über die Stromzuleitungskabel noch mit einem Kühlreservoir thermisch verbunden, dem über ein bewegliches Wellbalgsystem flüssiger Stickstoff zugeführt werden konnte. Die elektrische Isolation zwischen Kristall und Kühlreservoir erfolgte mittels eines dünnen Glimmerblättchens, das zwischen den Kupferkabeln und dem Kühlreservoir anmotiert war. Die erreichbare niedrigste Temperatur lag bei 200 K bei stetigem Durchfluß des Stickstoffs. Die Beweglichkeit des Kristallhalters wurde durch die Kühlvorrichtung in keiner Weise eingeschränkt.

Wegen der Ablenkung des Primärelektronenstrahls in Folge starker magnetischer Felder beim Heizen des Kristalls durch direkten Stromdurchfluß war ein gleichzeitiger Meßbetrieb nicht möglich. Deshalb war der zusätzliche Einbau einer Wolfram-Wendel als indirekte Heizung am Kristallhalter erforderlich. Die Wolfram-Wendel saß zwischen den zwei Kupferblöcken hinter dem Tantalband und war durch zwei isolierte Kupferkabel, die durch eine Bohrung in der Mitte der Keramik geführt wurden, mit der Stromversorgung außerhalb des Rezipienten verbunden. Zur thermischen Isolation waren vor die Kupferblöcke zwei Tantalbleche als Schutzschild eingesetzt.

Die Kristalltemperatur mußte mit zwei verschiedenen Thermoelementen gemessen werden, da kein Thermoelement den gesamten erforderlichen Temperaturbereich von 200 K – 1800 K erfassen konnte. Ein Pt/Rh-Pt

Thermoelement zur Temperaturmessung im Bereich von 273 K – 2146 K war mit Hilfe eines Platinbleches an der Kristalloberfläche angedrückt. Ein zweites Thermoelement (Ni/Cr-Cu/Ni) ermöglichte es, Temperaturen zwischen 73 K und 1340 K zu messen. Wegen des relativ niedrigen Schmelzpunktes von Ni/Cr-Cu/Ni (1340 K) mußte dieses Thermoelement an den Kupferblöcken befestigt werden, wo die Temperatur nie über 700 K stieg. Diese ungünstige Anordnung des Ni/Cr-Cu/Ni Thermoelements erlaubte deshalb nur eine ungefähre Bestimmung der Kristalltemperatur unterhalb von 273 K.

3. Oberflächenanalyse mit LEED und AES

3.1 Beugung niederenergetischer Elektronen

3.1.1 Elektronenbeugung

Niederenergetische Elektronen mit Energien zwischen 30 eV und 300 eV entsprechend einer de Broglie-Wellenlänge von $\lambda = h/mv$ sind oberflächensensitiv und können zur Analyse von Oberflächenstrukturen durch Beugungsexperimente eingesetzt werden.

Das sich ergebende Beugungsbild zeigt eine Projektion des reziproken Gitters. Aus den Reflexpositionen kann die Größe der Einheitszelle des Oberflächengitters bestimmt werden. Die Information über die Atompositionen an der Oberfläche liefern die Reflexintensitäten. Jedoch zeigen die Reflexintensitäten eine komplexe Abhängigkeit von der Energie der Primärelektronen, und können nicht wie bei der Röntgenbeugung durch eine sogenannte kinematische Theorie beschrieben werden. Der Grund hierfür ist einerseits eine starke Wechselwirkung zwischen Elektron und dem Coulomb-Potential der Atome, so daß Vielfachstreuprozesse dominieren, andererseits eine starke Winkel- und Energieabhängigkeit der Streuphasen.

Eine Berücksichtigung dieser komplexen Zusammenhänge ermöglicht die sogenannte dynamische Theorie, deren Verwendung jedoch aufwendige numerische Programme zur Berechnung der Reflexintensitäten erfordert.

3.1.2 LEED-Intensitätsmessung

Die Messung von den Integralintensitätskurven der gebeugten Elektronen in Abhängigkeit von der Primärenergie erfolgte für alle erfaßbaren Reflexe mit dem beweglichen Faradaybecher.

Dazu wurde der Faradaybecher mit der größten Lochblende manuell auf den jeweils zu messenden Reflex bei einer Primärenergie mit einer möglichst hohen Intensität des Reflexes einjustiert und anschließend der gesamte zu messende Energiebereich schrittweise (1 eV Schritte) durchvariiert. Die gebeugten Elektronen wurden gleichzeitig durch den synchron dazu mitfahrenden Faradaybecher im gesamten zu messenden Energiebereich erfaßt. Die Variation der Energie und die Bewegung des Faradaybechers konnte über einen Rechner gesteuert werden.

Der Einfluß von auftretenden apparativen Fehlern wurde durch mehrmaliges Wiederholen der Messungen, wobei die Einjustierung des Faradaybechers bei jeweils anderen Energien erfolgte, und durch die Bildung einer Maximalkurve aus den einzelnen Messungen ausgeschlossen. Ein Vergleich der einzelnen Kurven untereinander zeigte zudem nur geringfügige Abweichungen.

Alle Intensitätsmessungen wurden bei senkrechtem Einfall des Primärstrahls auf die Kristalloberfläche durchgeführt. Die senkrechte Beugungsanordnung wurde durch die Messung symmetrisch äquivalenter Reflexe bei gleichbleibender Justierung des Kristalls überprüft. Erst nach optimaler Übereinstimmung dieser Intensitäts-Energie-Kurven (I/E-Kurven) der symmetrisch äquivalenten Strahlen war der senkrechte Einfall des Primärstrahls sichergestellt.

Die Intensität ergab sich durch Normierung des mit dem Faradaybecher gemessenen Elektronenstroms auf den Primärstrom bei der jeweiligen Energie. Nach Abzug der Untergrundintensität und Mittelung über alle symmetrisch äquivalenten Strahlen ergaben sich die für die Strukturanalyse erforderlichen I/E-Meßkurven.

Der Energiebereich der I/E-Meßkurven lag im allgemeinen Fall zwischen 30 eV und 220 eV. Auf Messungen unterhalb von 30 eV wurde wegen nicht zu kompensierender Störfelder und der damit verbundenen Beeinflussung des senkrechten Einfalls verzichtet. Oberhalb von 220 eV waren die Überstrukturreflexe kaum noch vom thermisch diffusen Untergrund zu unterscheiden.

Zusätzliche Einschränkungen ergaben sich durch die Geometrie der Beugungsanordnung. So konnten niedrig indizierte Reflexe nicht bis 220 eV gemessen werden, weil sonst Elektronenkanone und Faradaybecher kollidieren.

Der Einfluß von Fremdatomen auf die gemessenen Intensitäten wurde durch Wiederholung der Kristallpräparation nach maximal 8 Stunden minimiert. Außerdem wurde der Kristall nach jeder Meßkurve auf 1500 K erhitzt, um adsorbierte Gasatome abzdampfen.

3.1.3 Reflexprofilmessung

Durch Vorschalten einer der beiden Schlitzblenden vor den Faradaybecher waren Reflexprofilmessungen in Abhängigkeit von der Energie im reziproken Raum möglich.

Der Faradaybecher wurde dazu nach Einstellung auf den zu messenden Reflex, in äquidistanten Schritten bei festgehaltener Primärenergie über den Reflex gefahren. Die Schlitzblenden waren immer senkrecht zur Bewegungsrichtung des Faradaybeckers angeordnet, um exakte Reflexprofile zu erhalten.

Die Steuerung der Messung und die Erfassung der Intensitätsverteilung in Abhängigkeit des Winkels wurde wiederum vom Rechner übernommen.

3.2 Augerelektronenspektroskopie (AES)

3.2.1 Qualitative Augerelektronenspektroskopie

Mit der Augerelektronenspektroskopie können Oberflächenatome mit einer Kernladungszahl $z \geq 3$ nachgewiesen werden. Die Information über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche liefern die energieabhängigen, charakteristischen Augerlinien, die jeweils einem bestimmten Element durch Vergleich mit einem entsprechenden Referenzspektrum zugeordnet werden können. Die in manchen Fällen auftretenden Koinzidenzen zweier Augerlinien erschweren die eindeutige Zuordnung einer Linie zu einem bestimmten Element (siehe Kapitel 4.).

Mit dieser Methode war es möglich die chemische Zusammensetzung der Oberfläche vor jeder Messung bzw nach jedem Präparationszyklus zu überprüfen.

Die aufgenommenen Augerelektronenspektren wurden jeweils auf den für Platin relevanten Energiebereich von 40 eV bis 520 eV begrenzt, in dem alle wesentlichen Augerlinien des Platins bzw der vermuteten Fremdatome lagen. Die gemessenen Augerelektronenspektren zeigten die für Platin charakteristischen Augerlinien, die mit wachsender Reinheit des Kristalls intensiver wurden (Abb.5).

Die nach dem Einbau des Kristalls in den Rezipienten zusätzlich auftretenden Augerlinien, die durch die noch vorhandenen Fremdatome erzeugt wurden, verminderten sich mit jedem Reinigungsprozeß. Die saubere Oberfläche ließ im Augerelektronenspektrum nur noch dem Platin zuzuordnende Augerlinien erkennen (siehe Abb.8).

Abb. 5: Augerelektronenspektrum einer mit Kohlenstoff verunreinigten Pt(110)-Oberfläche. Die Energien der Augerlinien von Platin sind unterhalb des Spektrums angegeben. Die Augerlinie bei 272 eV wird von Kohlenstoff erzeugt.

3.2.2 Quantitative Augerelektronenspektroskopie

Quantitative Messungen an Adsorbatschichten setzen die Kenntnis über deren Konzentration auf der Oberfläche voraus. Diese notwendige Information liefern prinzipiell die Intensitäten der einzelnen charakteristischen Augerlinien. Jedoch ist ein direkter Schluß von den gemessenen Intensitäten auf die Konzentration wegen der komplexen Abhängigkeit der Augerintensitäten von einer Reihe von physikalischen Parametern derzeit nicht möglich.

Aus diesem Grunde wird vielfach die Konzentration der Adsorbatatome

durch Vergleich mit einem bekannten Augerelektronenspektrum, das ebenfalls von diesem Adsorbat-Substratsystem stammt, bestimmt. Diese vergleichende Methode erfordert jedoch für die Bestimmung der absoluten Bedeckung eines Adsorbats die Kenntnis der realen Bedeckung zumindest einer speziellen Atomanordnung dieses Adsorbats, d.h. einer bekannten Adsorbatstruktur.

Für die in dieser Arbeit untersuchten Adsorbat-Substrat-Systeme C-Pt(110) und CO-Pt(110) wurde als Vergleichswert das Verhältnis der charakteristischen Platin-Augerlinie bei 237 eV zu der Kohlenstoff-Augerlinie bei 272 eV bestimmt. Für die Normierung der Augersignale bot sich die Pt(110)-CO-(2x1)-p2mg-Struktur an, deren Bedeckung bei vollständiger Ausbildung exakt eine Monolage beträgt. Die vollständige Ausbildung der Struktur wurde an Hand der Reflexschärfe, welche ein Indiz für die vollständige und geordnete Ausbildung der Struktur ist, im Beugungsbild überprüft. Die Normierung ergab ein Intensitätsverhältnis von $C(272\text{eV})/Pt(237\text{eV}) = 1.6$. Dieser Wert deckt sich mit den Abschätzungen aus früheren Arbeiten / 15 / und wurde zur Bestimmung der Kohlenstoff- bzw Kohlenmonoxidkonzentration herangezogen.

Eine Normierung der Kohlenmonoxidkonzentration auf der Oberfläche über die Augerlinie des Sauerstoffs (504 eV) erwies sich als ineffektiv, weil das Augersignal von Sauerstoff bei der Pt(110)-CO-(2x1)-p2mg-Struktur wegen der hohen Anregungsenergie nicht ausreichend genau bestimmt werden konnte.

Um eine Verfälschung der Messungen durch apparative Parameter zu vermeiden, waren alle elektronischen Einstellungen und die geometrische Justierung des Kristalls im Rahmen der Fehlergrenzen identisch. Mehrfache Wiederholung der Messungen ermöglichte außerdem, den Rauschanteil der einzelnen Augerelektronenspektren herauszufiltern und in der Auswertung zu berücksichtigen.

4. Oberflächenpräparation

Die Voraussetzung für exakte, reproduzierbare Messungen ist eine von Fremdatomen freie und atomar ebene Oberfläche, eine Forderung, die nur durch Präparation im UHV erfüllt werden kann.

Aus diesem Grunde wurden alle geschnittenen und polierten Kristalle einer nochmaligen Präparation im UHV unterzogen.

Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, die Kristalloberfläche durch chemische oder mechanische Verfahren bzw durch eine Kombination beider im UHV zu präparieren.

Bei der mechanischen Kristallpräparation treffen ionisierte Edelgasatome mit einer Energie zwischen 200 eV und 300 eV auf die Kristalloberfläche auf und zerstäuben schichtweise Oberflächenbereiche. Die dadurch auftretenden Zerstörungen der Oberfläche werden durch anschließendes Tempern des Kristalls ausgeheilt.

Die chemische Methode, d.h. Oxidation bzw Reduktion von Verunreinigungen, bietet sich besonders bei Edelmetallen und schwerer oxidierbaren Elementen an.

An der Platinoberfläche zeigte sich eine allein durch Ionenbeschuß verursachte Präparation des Kristalls als ineffektiv. Die Hauptverunreinigung, im wesentlichen Kohlenstoff, konnte mit Argonionenbeschuß allein auch bei Variation der Energie und des Einfallswinkels bei gleichzeitig geheiztem Kristall (bis 1200 K) nicht entfernt werden / 16 /. Außerdem traten nach längerer Beschußdauer (> 4 Stunden) deutliche Facettierungserscheinungen auf der Kristalloberfläche auf, die auch durch längeres Tempern nicht zu beseitigen waren. Deshalb wurde der Kristall nach dem Einbau in den Rezipienten nur einmal für zwei Stunden mit Argonionen bei einem Ionenstrom von $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und einer Kristalltemperatur von 1000 K beschossen. Dieser einmalige Beschuß beseitigte die meisten Verunreinigungen (Calcium, Phosphor, Schwefel, Silizium) und hatte wegen des hohen Anteils an noch vorhandenem Kohlenstoff keine bleibenden Auswirkungen auf das atomare Gefüge der Oberfläche. Durch anschließendes Tempern des Kristalls bei 1200 K für 10 Minuten konnten die entstandenen Beschußschäden ausgeheilt werden.

Die Beseitigung der restlichen Kohlenstoffadsorption gelang durch die Oxidation mit Sauerstoff. Bei dieser Reaktion bildete sich Kohlendioxid, das wegen des geringen Haftkoeffizienten auf Platin desorbierte.

Bevor der Kristall jedoch zum erstenmal mit Sauerstoff behandelt wurde, mußte sichergestellt sein, daß sich kein Silizium mehr an der Kristalloberfläche befand. Noch vorhandenes Silizium würde mit Sauerstoff zu Siliziumdioxid reagieren, das wegen der ungefähr gleichhohen Schmelzpunkte von Siliziumdioxid (~ 1900 K) und Platin (2046 K) nur mit erheblichen Problemen von der Kristalloberfläche zu beseitigen wäre. Zusätzlich war die Identifikation des Siliziums auf der Platinoberfläche im Augerelektronenspektrum erschwert, weil die Siliziumlinie bei 93 eV mit einer der Platinlinien zusammenfällt. Der Kristall wurde deshalb vor dem ersten Sauerstoffeinlaß mehrmals auf 1800 K hochgeheizt und zusätzlich mit Hilfe des Massenspektrometers auf abdampfendes Silizium überprüft. Erst nach Feststellung einer siliziumfreien Kristalloberfläche wurde der Kristall mit Sauerstoff gereinigt.

Die Oxidation des Kohlenstoffs wurde bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken und Kristalltemperaturen durchgeführt, um die optimalen Bedingungen für die Präparation zu finden. Nach jedem Oxidationsprozeß wurde der Kristall außerdem auf 1800 K geheizt und mit AES bzw LEED auf den Grad der Reinheit überprüft. Dabei zeigten sich mit abnehmender Kohlenstoffkonzentration im LEED-Beugungsbild eine Anzahl von Überstrukturen, die alle vom Kohlenstoff erzeugt wurden (siehe Anhang B.). Nach der vollständigen Beseitigung des Kohlenstoffs zeigte das LEED-Beugungsbild (Abb. 6) zwei verschiedene Überstrukturen.

Nach Heizen des Kristall für 10 Minuten bei Temperaturen ≤ 900 K und einem Sauerstoffpartialdruck von 5×10^{-6} mbar konnte eine (1x2)-Überstruktur (Abb. 6a und b) erhalten werden (Abb. 7). Eine (1x3)-Überstruktur (Abb. 6c und d) erschien nach Heizen des Kristalls bei Temperaturen > 1200 K in 5×10^{-6} mbar Sauerstoffatmosphäre für > 30 Minuten (Abb. 7).

Bei beiden Überstrukturen konnten keine Oberflächenverunreinigungen durch adsorbierte Fremdatome im Augerelektronenspektrum nachgewiesen werden (Abb. 8).

Abb. 6: LEED-Beugungsbilder der (1x2)-, (1x3)- und (1x4)-Überstruktur bei jeweils zwei verschiedenen Energien. Der Kristall ist bei der (1x2)-Überstruktur im Gegensatz zu den anderen Beugungsbildern um 45° gedreht.

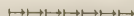
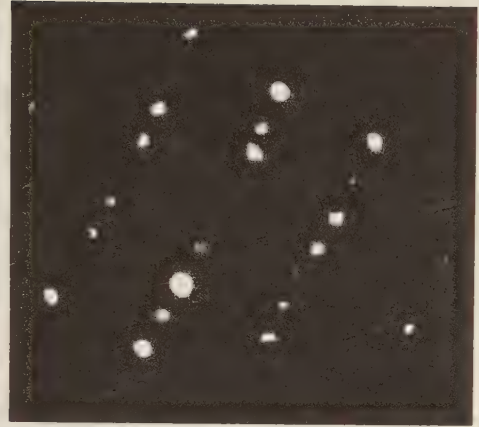




Abb. a und b 90 eV



(1x2)-Überstruktur 130 eV

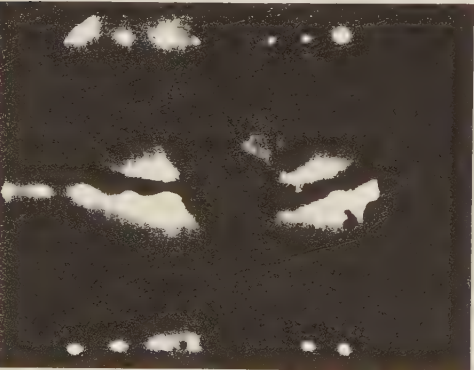


Abb. c und d 60 eV



(1x3)-Überstruktur 120 eV

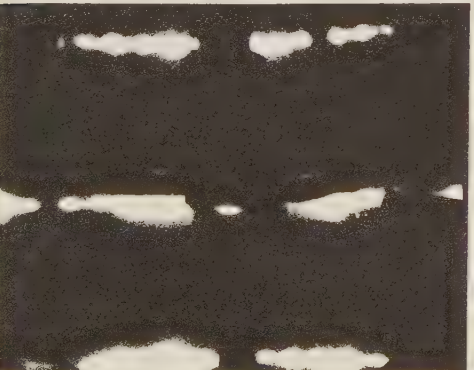


Abb. e und f 60 eV



(1x4)-Überstruktur 100 eV

Trotzdem kann nicht ausgeschlossen werden, daß eine der beiden oder beide Überstrukturen durch Fremdatome stabilisiert werden. Die Nachweisgrenze des hier verwendeten Augerelektronenspektrometers lag bei 0.05 Monolagen. Jedoch konnten beide Überstrukturen reproduzierbar an 3 verschiedenen Kristallen, die von zwei verschiedenen Kristallstäben stammten, präpariert werden.

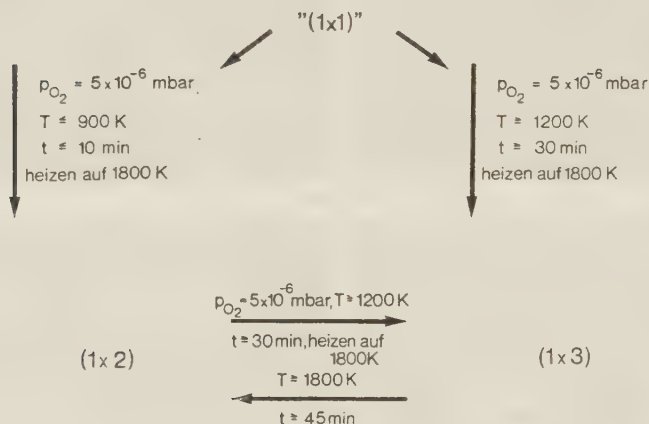
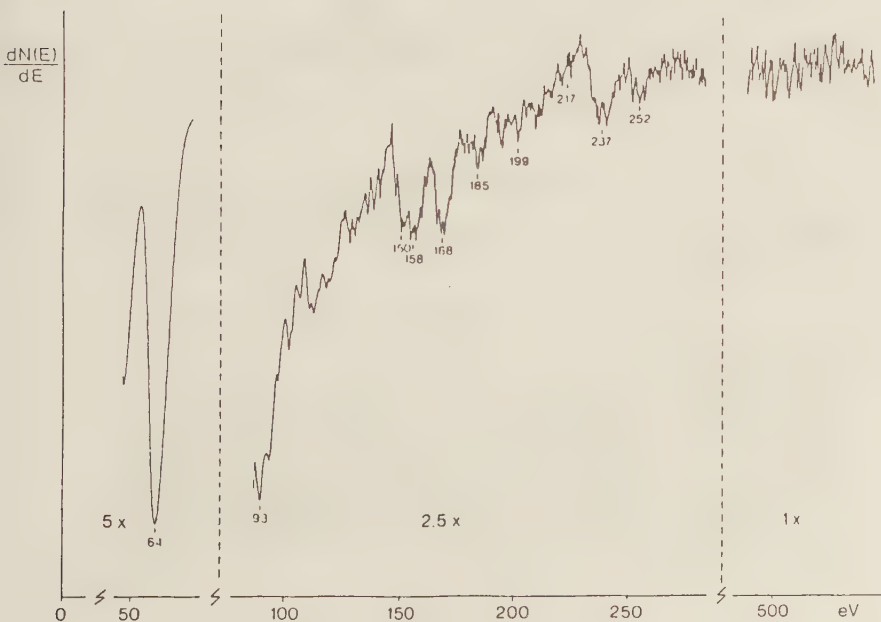
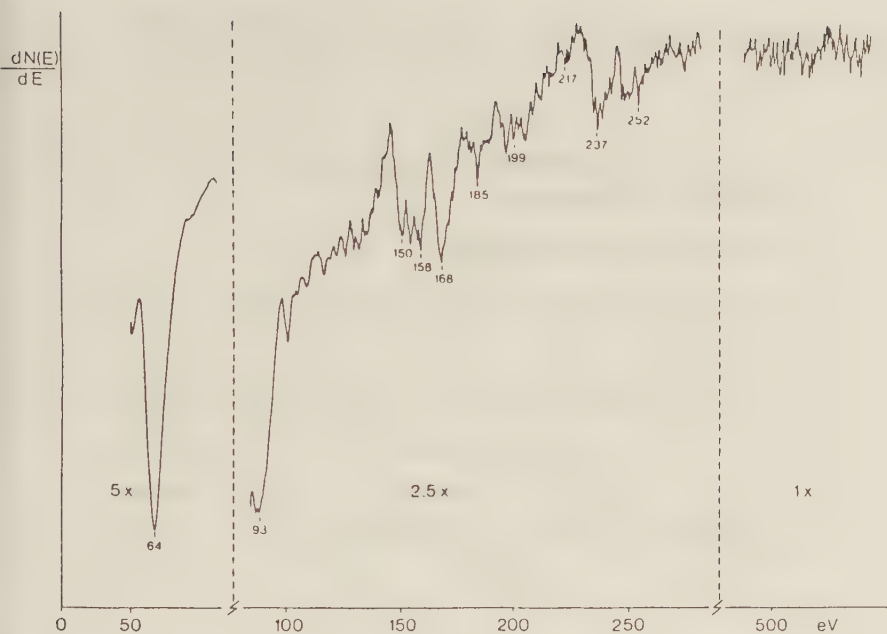


Abb. 7: Präparation der (1x2)- und (1x3)-Überstruktur

Außer diesen beiden Überstrukturen konnte noch eine (1x4)-Überstruktur (Abb. 6e und f) an der Platin-(110)-Oberfläche beobachtet werden. Diese (1x4)-Überstruktur zerfiel nach kurzer Zeit (2 Minuten) wieder und es tauchte die (1x3)-Überstruktur auf. Ein exaktes Reproduzieren dieser (1x4)-Überstruktur konnte nicht erreicht werden, weshalb auf weitergehende Untersuchungen verzichtet wurde.

Eine (1x1)-Struktur, die auf Grund der Volumenstruktur als der zu erwartende Oberflächenzustand anzusehen ist, konnte nur als metastabile bzw. durch Fremdatome stabilisierte Struktur präpariert werden.

Abb. 8: Augerspektren der (1x2)- (oberes Spektrum) und (1x3)- (unteres Spektrum) Überstruktur. Die Energien der Augerlinien von Platin sind unterhalb der Spektren angegeben. Bei beiden Spektren sind keine durch Fremdatome verursachten Augerlinien zu erkennen.



5. LEED-Strukturanalyse der (1x2) und (1x3)-Überstruktur

5.1 Geometrie der Pt(110)-Oberfläche und Modellvorschläge für die (1x2)-und (1x3)-Überstruktur

5.1.1 Geometrie der Pt(110)-Oberfläche

Die (110)-Oberfläche des kubisch flächenzentrierten Platins weist eine 2mm Symmetrie auf.

Das Realgitter der nicht rekonstruierten Oberfläche (Abb. 9) wird durch die Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 3.923 \text{ \AA}$ in $[001]$ -Richtung und $b = 2.774 \text{ \AA}$ in $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung aufgespannt / 17 /. Die Platinatome sind dabei in der $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung dichtest gepackt, während in $[001]$ -Richtung $1.15 \text{ \AA}$ große Lücken zwischen den Atomen liegen.

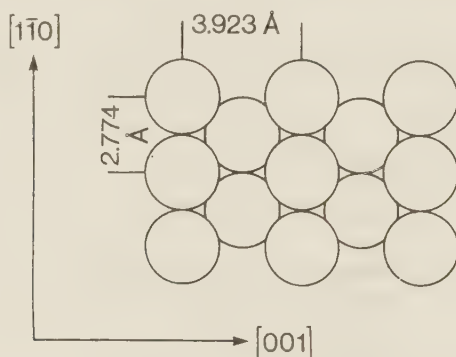


Abb. 9: Modell des (1x1)-Grundgitters der nichtrekonstruierten Pt(110)- Oberfläche

Das reziproke Gitter dieser (110)-Oberfläche (Abb. 10a) entspricht einer (1x1)-Reflexanordnung.

Die beobachteten Beugungsbilder zeigen jedoch eine Halbierung ((1x2)-Rekonstruktion) bzw eine Drittelung ((1x3)-Rekonstruktion) der Elementarzelle in $[001]^*$ -Richtung. Diese Halbierung bzw Drittelung der Gitterperiode im reziproken Raum entspricht einer Verdopplung bzw Verdreifachung der Elementarzelle im Realraum in $[001]$ -Richtung (Abb. 10 b und c).

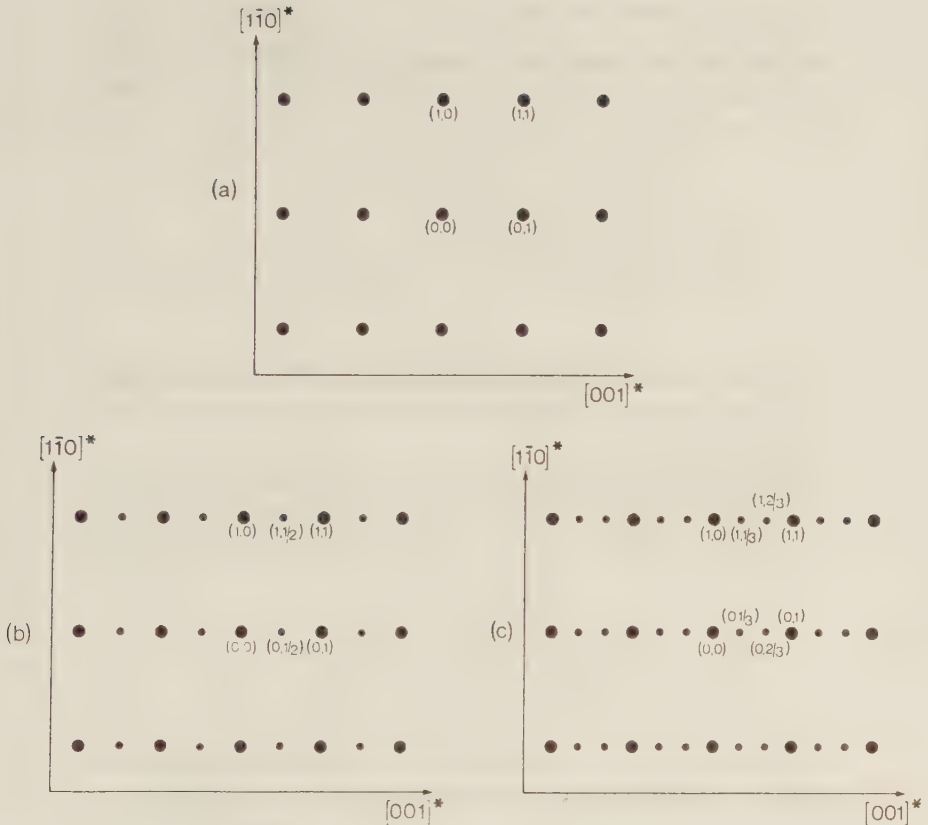


Abb. 10: reziprokes Gitter des (1×1) -Grundgitter (a) , der (1×2) - (b) und (1×3) - (c) Überstruktur

5.1.2 Modelle der (1×2) -Rekonstruktion

Für die (1×2) -Rekonstruktion sind bisher in der Literatur zahlreiche Modellvorschläge veröffentlicht worden, die zwar alle mit dem beobachteten Beugungsbild verträglich sind, von denen einige jedoch im Widerspruch zu neueren Meßergebnissen stehen.

Eine endgültige Bestimmung der Struktur war bisher nicht durchgeführt. Nachfolgend werden alle bisher diskutierten Modelle kurz schematisch beschrieben.

"missing-row"-Modell (Abb 11a):

Das "missing-row"-Modell / 18 / erklärt die (1×2) -Rekonstruktion durch Fehlen jeder zweiten, obersten Atomkette in $[001]$ -Richtung.

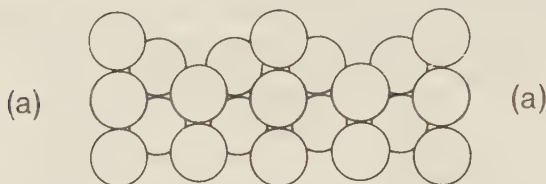


Abb. 11a: "missing-row"-Modell (Schnitt senkrecht zur Oberfläche)

"buckling"-Modell (Abb 11b):

Beim "buckling"-Modell / 18 / entsteht die zweifache Überperiode durch ein abwechselndes Anheben und Absenken der obersten Atomketten.

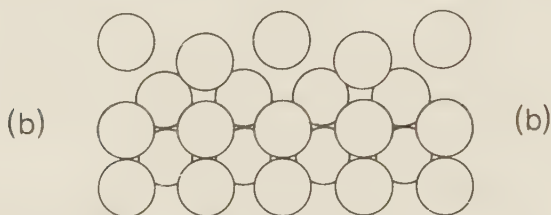


Abb. 11b: "buckling"-Modell (Schnitt senkrecht zur Oberfläche)

"row-pairing"-Modell (Abb. 11c):

Die zweifache Überperiode beschreibt das "pairing-row"-Modell / 18 / durch ein laterales Zusammenrücken zweier benachbarter Atomketten in der obersten Schicht.

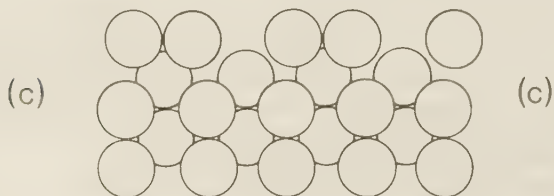


Abb. 11c: "row-pairing"-Modell (Schnitt senkrecht zur Oberfläche)

"Sägezahn"-Modell (Abb. 11d):

Einen anderen Lösungsweg schlägt das "Sägezahn"-Modell / 19 / vor, wo jede zweite, oberste Atomkette auf die direkt benachbarte Atomkette aufgesetzt wird. Dies bewirkt eine Facettierung der Oberfläche durch Entstehung von (111)- und (100)-Flächen.

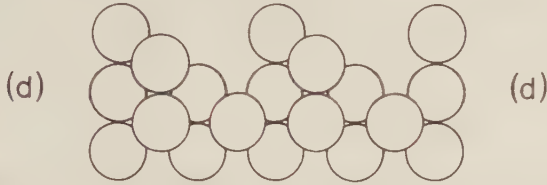


Abb. 11d: "Sägezahn"-Modell (Schnitt senkrecht zur Oberfläche)

Verschiedene quasihexagonale Modelle / 20 / beschreiben die (1x2)-Rekonstruktion durch Belegung der Oberfläche mit einer quasihexagonalen Schicht, die in [001]-Richtung eine zweifache Überperiode aufweisen.

5.1.3 Modelle für die (1x3)-Rekonstruktion

Verschiedene Modelle sind für die (1x3)-Rekonstruktion denkbar.

"Facetten"-Modell (Abb. 12a)

Als wahrscheinlichstes muß ein "Facetten"-Modell / 21 / in Anlehnung an das "missing"-row Modell für die (1x3)-Rekonstruktion angesehen werden. Theoretische Überlegung / 22 / haben nämlich gezeigt, daß die Au(110)-, Ir(110)- und Pt(110)-Flächen, die alle die gleichen Rekonstruktionen zeigen, eine Tendenz zur Ausbildung von größeren (111)-Facetten haben. Ein "Facetten"-Modell, das die (1x3)-Überperiode durch tiefe (111)-Facettierungsgräben erklärt, würde dieser Theorie am ehesten entsprechen.

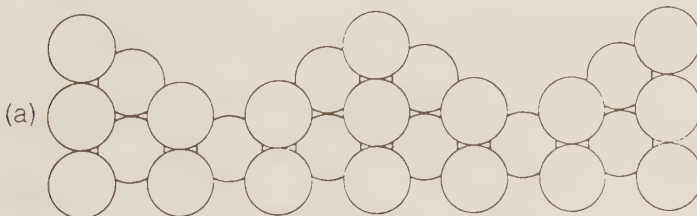


Abb. 12a: "Facetten"-Modell (Schnitt senkrecht zur Oberfläche)

"one-missing-row"-Modell (Abb. 12b):

Ein weiteres glaubwürdiges Modell ist das "one-missing"-row Modell /21/, bei dem jede dritte oberste Atomkette in [001]-Richtung fehlt.

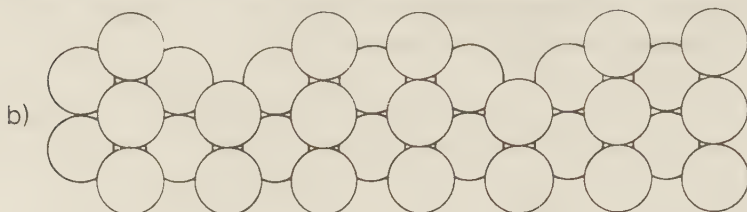


Abb. 12b: "one-missing-row"-Modell (Schnitt senk. zur Oberfläche)

"two-missing-rows"-Modell (Abb. 12c):

Das "two-missing-rows"-Modell / 21 / erklärt die dreifache Überperiode mit dem Fehlen jeder zweiten und dritten Atomkette in [001]-Richtung.

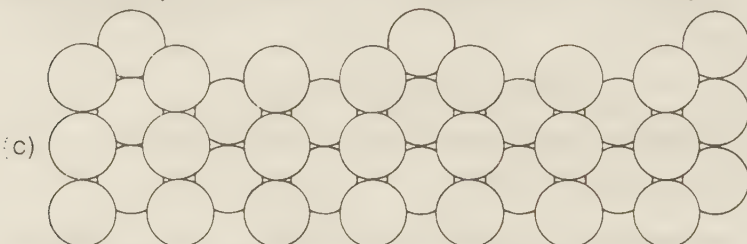


Abb. 12c: "two-missing-rows"-Modell (Schnitt senk. zur Oberfläche)

Quasihexagonale Modelle / 20 / können, wie bei der (1x2)-Rekonstruktion schon erwähnt, auch die (1x3)-Überperiode erklären, erscheinen aber wie bei der (1x2)-Rekonstruktion als sehr unwahrscheinlich, und werden in dieser Arbeit nicht weiter behandelt.

5.2 Bisherige Ergebnisse über die Struktur der Pt(110)-Fläche

Die (1x2)-Rekonstruktionen der Au(110)-, Ir(110)- und Pt(110)-Fläche, die alle die gleiche (1x2)-Überstruktur zeigen, wurden in einer Reihe von verschiedenen Untersuchungen / 23, 24, 25, 26 / bearbeitet und es stellte sich heraus, daß die (1x2)-Rekonstruktionen dieser Flächen am besten mit dem "missing-row"-Modell zu erklären sind.

Für die Pt(110)-(1x2)-Oberfläche konnte jedoch bisher noch keine aus-

reichend zuverlässige und genaue Bestimmung der Atompositionen durchgeführt werden.

Die Ursache für die Rekonstruktion ist bisher bei allen drei Flächen ebenfalls noch ein ungeklärtes Problem und Gegenstand kontroverser Diskussionen.

Zwei Leed-Strukturanalysen der $\text{Au}(110)-(1 \times 2) - / 23 /$ bzw. $\text{Ir}(110)-(1 \times 2) - / 24 /$ Oberfläche bestätigten das "missing-row"-Modell und zeigten zusätzlich auf, daß das Fehlen jeder zweiten Atomkette in der obersten Schicht zusätzliche Relaxationen in tieferen Schichten hervorruft. Die Hauptunterschiede gegenüber der nichtrekonstruierten Oberfläche sind neben dem Fehlen jeder zweiten Atomkette in der obersten Schicht, eine Wellung ("buckling") der dritten Schicht und eine Kontraktion des obersten Schichtabstandes. Diese zusätzlichen Relaxationen wirken als Ausgleich gegen die starke Aufrauhung der Oberfläche.

Zu ähnlichen Ergebnissen kamen weitere Untersuchungen mit anderen Methoden. Messungen mit LEIS (low energy ion scattering) / 27, 28 / bestätigten für $\text{Au}(110)-(1 \times 2)$ -Oberfläche das "missing-row"-Modell ebenfalls und fanden eine Kontraktion des ersten Schichtabstandes (-20%) verbunden mit einer lateralen Verschiebung ("row-pairing") der Atomketten in der zweiten Schicht parallel zur Oberfläche.

Ähnliche Atomverschiebungen ergaben sich aus MEIS (medium energy ion scattering)-Messungen für $\text{Au}(110)-(1 \times 2) / 29, 30 /$ und $\text{Ir}(110)-(1 \times 2) / 30 /$, wo für das "missing-row"-Modell eine Kontraktion des obersten Schichtabstandes für $\text{Au}(110)-(1 \times 2)$ (-18%) und $\text{Ir}(110)-(1 \times 2)$ (-10%) gefunden wurde.

Eine erste direkte Beobachtung der "missing-row"-Struktur ließen RTM (Raster-Tunnel-Mikroskop)-Aufnahmen von der $\text{Au}(110)$ -Fläche / 31 / erkennen.

Für die $\text{Pt}(110)-(1 \times 2)$ -Oberfläche brachten die bisherigen Untersuchungen mit Feldionenmikroskopie / 32 /, Alkaliionenstreuung / 25 /, Rutherford-Rück-Streuung (RBS) / 33, 34 / und MEIS / 35 / eine Bestätigung des "missing-row"-Modells als Erklärung für die Rekonstruktion und schlossen andere Modelle definitiv aus. Zusätzlich ergaben die MEIS-Untersuchungen / 35 / analog zur $\text{Au}(110)-(1 \times 2)$ und $\text{Ir}(110)-(1 \times 2)$ eine Kontraktion des obersten Schichtabstandes mit einer Wellung der dritten Schicht.

Die gleichen Schlußfolgerungen ergaben sich aus theoretischen Arbeiten

über die (1x2)-Rekonstruktion. Gesamtenergieberechnungen (LCAO) für die Au-(110)-(1x2) / 36, 37 / und Pt(110)-(1x2) / 38 / Rekonstruktionen weisen das "missing-row"-Modell mit einer Kontraktion des obersten Schichtabstandes als den günstigsten Oberflächenzustand aus. EAM (embedded atom method)-Rechnungen an der Pt(110)-(1x2)-Oberfläche / 28/ belegten diese Ergebnisse und ergaben zusätzlich noch Atomverschiebungen bis zur dritten Schicht.

In der bisher einzigen LEED-Strukturanalyse der Pt(110)-(1x2)-Überstruktur / 39 / wurde trotz einer sehr schlechten Übereinstimmung von theoretischen und experimentellen I/E-Kurven das "missing-row"-Modell als das wahrscheinlichste angesehen. Im Gegensatz zu den bisher aufgeführten Ergebnissen wurde jedoch eine Expansion des ersten Schichtabstandes gefunden.

Eine derartige Schichtabstandsänderung wurde für das "missing-row"-Modell bisher nur aus Röntgen-Beugungs-Analysen / 40, 41 / bzw HREM (high resolution electron microscopy) /42/-Untersuchungen an der Au(110)-(1x2)-Fläche festgestellt.

Diesen umfangreichen Ergebnissen über die (1x2)-Rekonstruktion an der Au(110)-(1x2)-, Ir(110)-(1x2)- und Pt(110)-(1x2)-Oberfläche stehen nur wenige Untersuchungen über die (1x3)-Rekonstruktion gegenüber, aus denen bisher auch noch keine Aussagen über die Struktur möglich sind.

Die Existenz einer (1x3)-Überstruktur an der Au(110)-, Ir(110)- und Pt(110)-Oberfläche wird in mehreren Arbeiten / 43, 44, 45 / beschrieben. Die genauen Bedingungen unter denen die (1x3)-Überstruktur entsteht, waren bisher noch unbekannt. Erst in dieser Arbeit konnte zum erstenmal eine reproduzierbare Präparationsmethode, die in Abschnitt 4. näher beschrieben ist, für die (1x3)-Überstruktur gefunden werden.

Die Frage, welche der beiden Rekonstruktionen die stabile Atomanordnung der Oberfläche darstellt und ob eine der beiden bzw beide durch Fremdatome / 46 /, deren Konzentrationen unter der Nachweisgrenze des verwendeten AES-Spektrometers liegen, induziert werden, ist bisher noch offen. Einen ersten Hinweis auf die mögliche Struktur der (1x3)-Rekonstruktion geben theoretische Überlegungen / 22 /, die die (1x2)-Rekonstruktion mit der "missing-row"-Struktur als beginnende Facettierung der Oberfläche in (111)-Richtung ansehen und höhere Rekonstruktionen mit größeren (111)-Facetten aus energetischen Gründen als möglich bzw sogar als stabileren Zustand bezeichnen.

Die Interpretation der (1x3)-Rekonstruktion als weitergehende Facettierung gegenüber der (1x2)-Überstruktur wirft jedoch die Frage auf, weshalb die Au(110)-, Ir(110)- und Pt(110)-Flächen normalerweise eine (1x2)-Überstruktur als stabilen Zustand zeigen und nicht eine Rekonstruktion mit einer höheren Überperiode.

Eine Antwort auf diese Fragen und eine endgültige Lösung der Strukturen der (1x2)- und (1x3)-Rekonstruktionen versucht diese Arbeit unter anderem zu geben.

5.3 Leed-Strukturanalyse der (1x2)-Überstruktur

5.3.1 Durchführung der Strukturanalyse

Für die LEED-Strukturanalyse der (1x2)-Rekonstruktion wurden zu 12 symmetrisch nicht äquivalenten Strahlen die Energie-Intensitäts-Kurven bei senkrechtem Einfall des Primärstrahls in einem Energiebereich von 30 eV – 220 eV gemessen. Jedes Spektrum wurde aus dem Durchschnitt von 2 bzw 4 symmetrisch äquivalenten Strahlen gebildet. Die Reproduzierbarkeit der Intensitätskurven wurde durch wiederholtes Messen nach jedem neuen Präparationsvorgang sichergestellt. Besonders sorgfältig wurde außerdem auf den senkrechten Einfall des Primärstrahls geachtet.

Diese Spektren wurden mit Messungen aus einer früheren Arbeit / 39 / verglichen, wobei sich in den meisten Fällen nur geringfügige Abweichungen ergaben. Bei einigen Strahlen wurden jedoch größere Unstimmigkeiten festgestellt. Der Vergleich mit einer neueren Messung zeigte dagegen eine ausgezeichnete Übereinstimmung / 47 /.

Die Berechnung der theoretischen I/E-Kurven, die für die Bestimmung der Struktur mit den experimentell ermittelten I/E-Kurven verglichen wurden, erfolgte unter Zuhilfenahme des "missing-row"-Modells mit einem vorhandenen Rechenprogramm.

Rechnungen für andere Modelle der (1x2)-Struktur wurden in dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt, weil alle bisherigen Ergebnisse nur das "missing-row"-Modell als glaubhafte Erklärung der (1x2)-Rekonstruktion ansehen.

Das Programm zur Berechnung der theoretischen I/E-Kurven basiert auf der Berechnung ("layer doubling method") / 48 / der Streuung zwischen den Schichten und der Berücksichtigung ("symmetrized matrix inversion method") / 49 / der Vielfachstreuung innerhalb einer Schicht. Dabei wur-

den die zwei obersten Schichten bzw in den Fällen, für die der Zwischenschichtabstand kleiner als $1.3 \text{ \AA}$ war, die drei obersten Schichten als eine Gesamtschicht aufgefaßt und die Vielfachstreuung im Drehimpulsraum berechnet. Neun Streuphasen wurden verwendet und die Anzahl der Strahlen war sorgfältig mit der "layer doubling method" überprüft, um eine Konvergenz sicherzustellen. Dabei nahm jedoch die Anzahl der Strahlen für Zwischenschichtabstände kleiner $1.3 \text{ \AA}$ so stark zu, daß sich eine Gittersummierung im Realraum und die "matrix inversion method" als günstiger erwiesen.

Das Kristallpotential ergab sich durch Überlappung der relativistisch berechneten Atompotentiale. Ähnlich berechnete Potentiale wurden schon früher für Au(110) / 23 / und Pb / 50 / verwendet.

Weitere nicht strukturelle Parameter in der Rechnung waren der energieabhängige imaginäre Teil des inneren Potentials $V_i = 0.85 E^{1/3}$ und die Debye-Temperatur von $270\text{K} / 51 /$ (siehe Kapitel 5.3.3) für alle Schichten. Der energieabhängige Realteil des inneren Potentials wurde in den abschließenden R-Faktoranalysen angepaßt, wobei eine Abhängigkeit von der Energie mit der Quadratwurzel / 52 / angenommen wurde. Die Berücksichtigung eines energieabhängigen inneren Potentials beeinflusste jedoch die einzelnen Strukturparameter nicht wesentlich.

Die Variation der einzelnen Strukturparameter erfolgre nach folgendem Schema:

Auf Grund der 2mm Symmetrie der Oberfläche ist beim "missing-row"-Modell zusätzlich zum Fehlen jeder zweiten Atomkette in [001]-Richtung in der obersten Schicht auch ein Zusammenrücken zweier Atomketten in [001]-Richtung ("row-pairing") und eine Wellung ("buckling") in den nächst tieferen Schichten ohne Symmetrieverletzung möglich. Solche Relaxationen wurden bis zur sechsten Schicht bei der Berechnung der Spektren berücksichtigt. In der zweiten und vierten Schicht wurde der Abstand von Ketten-Paaren ("row-pairing") in einem Bereich von $\Delta y = 0.0 \text{ \AA}$ bis $0.2 \text{ \AA}$ in Schritten von $0.05 \text{ \AA}$ variiert. Änderungen der Höhenlage der Ketten ("buckling") in der dritten und fünften Schicht wurden in einem Bereich von $\Delta z = -0.2 \text{ \AA}$ bis $0.2 \text{ \AA}$ in Schritten von $0.05 \text{ \AA}$ gerechnet. Zusammen mit den ersten fünf Zwischenschichtabständen ("layer spacing", d_1, d_2, d_3, d_4, d_5) ergab dies 9 verschiedene Strukturparameter, die unabhängig voneinander in dieser Strukturanalyse variiert wurden.

Um die optimalen Werte der einzelnen Parameter aufzufinden, wurde eine

Blockverfeinerung in der Analyse verwendet. Als erster Schritt wurden in der Rechnung drei Parameter (die obersten zwei Schichtabstände (d_1 und d_2) und ein Kettenpaar-Abstand in der zweiten Schicht (Δy_2)) variiert. Diese drei Parameter wurden anschliessend am optimalen Wert festgehalten und eine Wellung in der dritten Schicht (Δz_3) wurde zusammen mit den zwei Schichtabständen zwischen der dritten und vierten (d_3) bzw vierten und fünften (d_4) Schicht an das Optimum angepaßt. Die Strukturparameter in den tieferen Schichten wurden in analoger Weise berechnet, wobei die anderen Parameter an ihrem jeweiligem Optimum festgehalten wurden. Außerdem wurde versucht, das Optimum der einzelnen Parameter durch möglichst kleine Schrittweiten bei der Variation der Werte zu finden, um Interpolationen vermeiden zu können. Abschließend wurde kontrolliert, ob sich die als optimal berechneten Werte der einzelnen Strukturparameter bei einer verfeinerten Wiederholung der Rechnungen ändern würden. Abgesehen von den Schichtabständen zeigten die Strukturparameter nur eine geringe Korrelation untereinander.

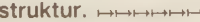
Die Übereinstimmung der sich jeweils aus den einzelnen Modellen ergebenden theoretischen I/E-Spektren mit den experimentellen Kurven wurde an Hand des Zanazzi-Jona / 53 /- bzw Pendry-R-Faktors /54 / (siehe Anhang D.d) überprüft, um ein quantitatives Maß über die Richtigkeit der in die Modelle eingesetzten Parameter zu bekommen.

5.3.2 Ergebnisse der LEED-Strukturanalyse der (1x2)-Rekonstruktion

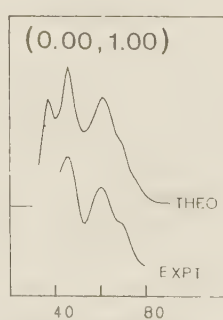
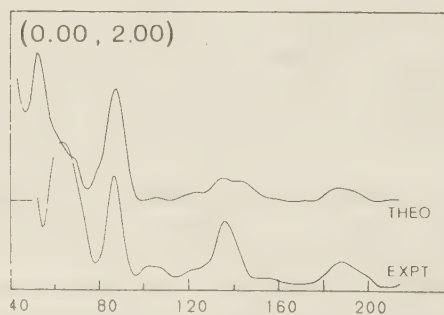
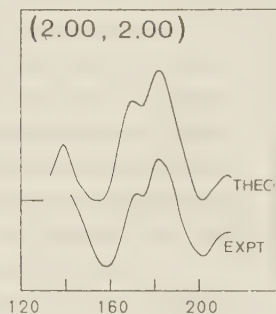
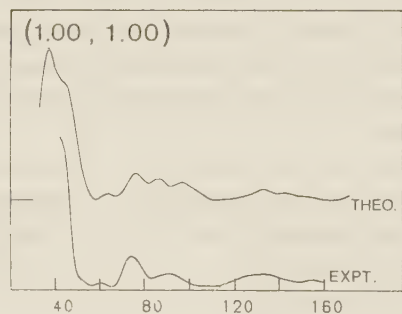
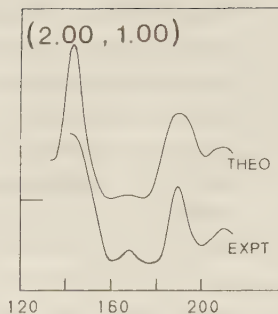
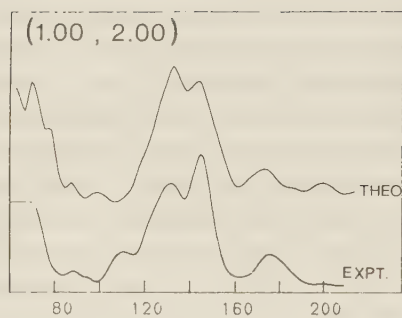
Die LEED-Strukturanalyse für das "missing-row"-Modell (Abb. 14) ergab einen minimalen Zanazzi-Jona-R-Faktor von 0.26 und einen Pendry-R-Faktor von 0.36, was im Rahmen der Ergebnisse vergleichbarer Rekonstruktionen liegt.

Der visuelle Vergleich von theoretischen und experimentellen I/E-Spektren zeigt ebenfalls eine gute Übereinstimmung (Abb. 13)

Aus den Ergebnissen ist zu ersehen, daß die Minima der beiden R-Faktoren bei fast allen Strukturparametern den selben Wert innerhalb der Fehlergrenzen dieser Strukturanalyse annehmen (Abb. 15). In Tabelle 1 und 2 sind die in der Strukturanalyse ermittelten Werte aufgeführt.

Abb. 13: Vergleich der berechneten (oberen Kurven) und experimentell ermittelten (unteren Kurven) der (1x2)-Überstruktur. 

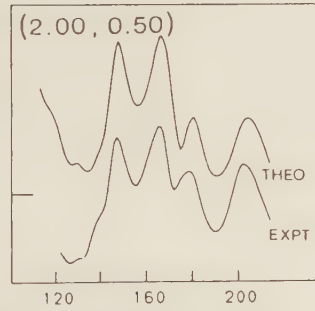
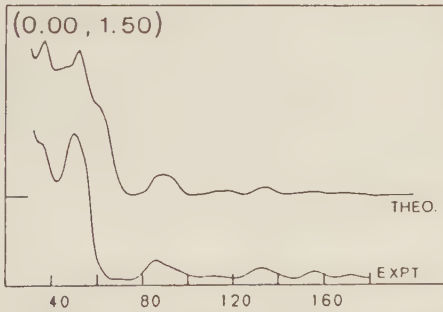
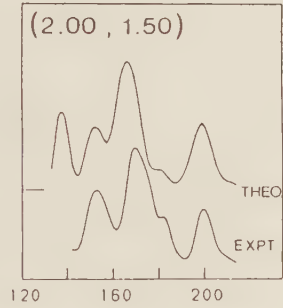
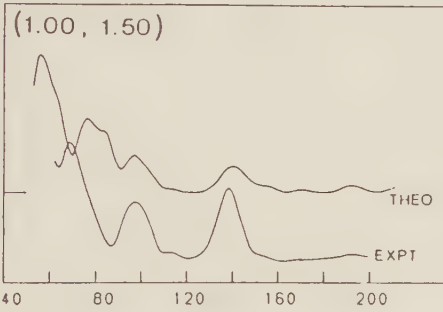
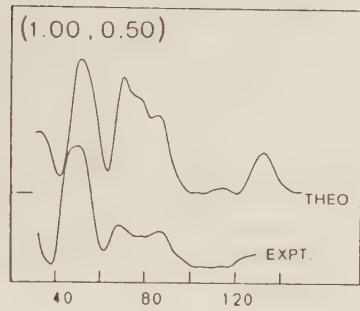
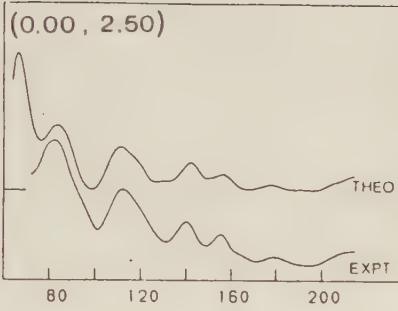
rel. Intensität



Energie (eV)

Abb. 13

rel. Intensität



Energie (eV)

Abb. 13 (Fortsetzung)

Die ersten drei Zwischenschichtabstände (d_1 , d_2 , d_3) sind gegenüber dem Volumenwert deutlich kontrahiert. Diese Kontraktionen werden aber hauptsächlich durch eine starke Wellung der einzelnen Schichten verursacht. Wird nämlich der Schichtabstand auf das Zentrum der Schicht bezogen, sind die Kontraktionen gegenüber dem Volumenwert zwischen der zweiten und dritten bzw dritten und vierten Schicht deutlich vermindert. Die größte Kontraktion des Abstandes zwischen zwei Schichten tritt zwischen der ersten und der zweiten Schicht (d_1) auf und ist mit $0.28 \text{ \AA}$ (-20% gegenüber dem Volumenwert) die größte Relaxation innerhalb der gesamten Struktur.

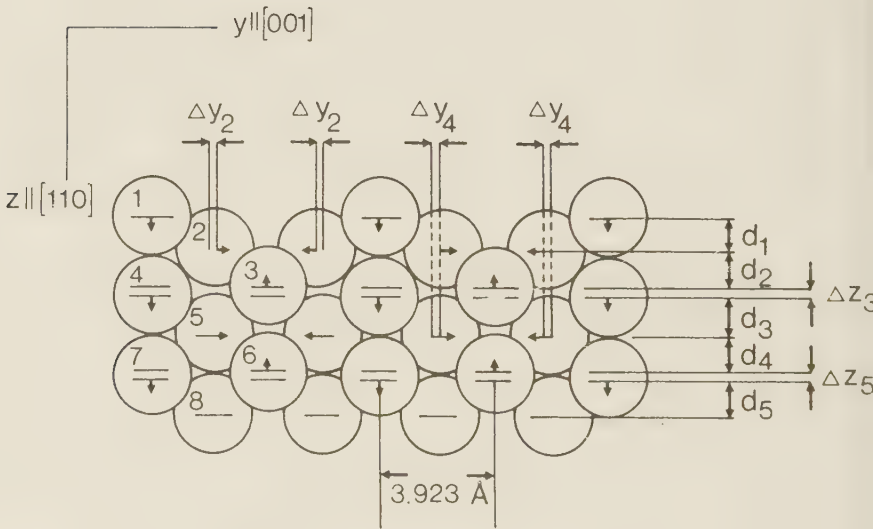


Abb. 14: "missing-row"-Struktur der (1×2) -Rekonstruktion. Die Parameter, die in der Strukturanalyse berechnet wurden, sind in der Zeichnung eingetragen. Die Nummern der Atome entsprechen denen in den Tabellen 1 und 2.

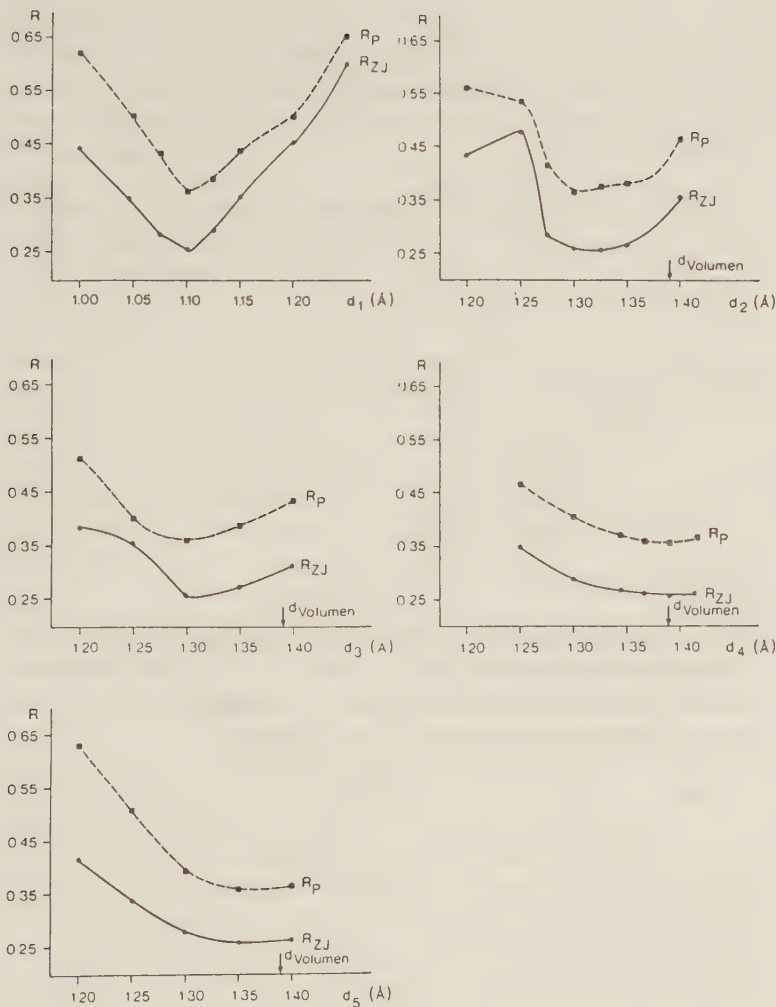
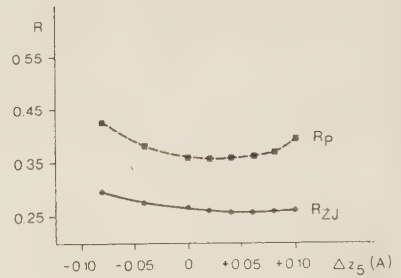
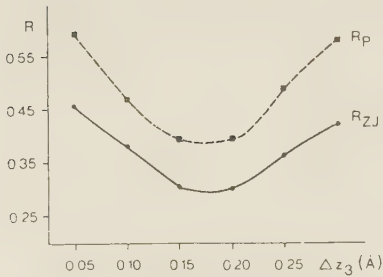
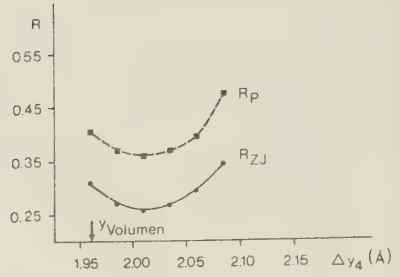
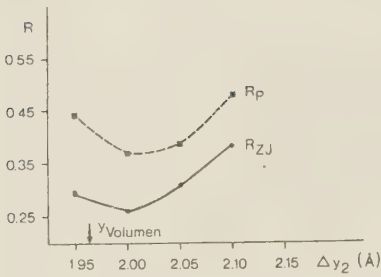


Abb. 15: Die gemittelten R-Faktoren der (1x2)-Überstruktur als Funktion der einzelnen Strukturparameter, wobei die anderen Parameter am optimalen Wert festgehalten sind.

Pendry-R-Faktor gestrichelte Linie, Zanazzi-Jona-R-Faktor durchgezogene Linie.



(Fortsetzung Abb. 15)

Tabelle 1: Die Atompositionen für die (1x2)-Rekonstruktion in der Oberflächenelementarzelle. Die z-Position (z') ist zur sechsten Schicht als Nullage zusätzlich angegeben. Als Vergleich dazu sind die entsprechenden Volumenwerte (z'') aufgeführt.

Atomnr.	x (Å)	y (Å)	z (Å)	z' (Å)	z'' (Å)
1	0	0	0	-6.62	-6.95
2	1.39	2.01	1.10	-5.52	-5.56
3	0	3.92	2.39	-4.23	-4.17
4	0	0	2.56	-4.06	-4.17
5	1.39	2.01	3.85	-2.77	-2.78
6	0	3.92	5.23	-1.39	-1.39
7	0	0	5.26	-1.36	-1.39
8	1.39	1.96	6.62	0	0

Ein wesentlicher Grund für diese enorme Kontraktion dürfte in dem Fehlen jeder zweiten Atomkette in der obersten Schicht und eine damit verbundene Öffnung der Oberfläche liegen. Dies hat zur Folge, daß die Struktur durch Kontraktion des Abstandes zwischen den zwei obersten Schichten eine

Verkleinerung der freien Oberfläche erzwingt und die Oberfläche dadurch einen energetisch günstigeren Zustand einnimmt. Die Verkleinerung des Abstandes zwischen zwei Schichten nimmt mit zunehmender Entfernung zur Oberfläche ab und läßt sich ab der sechsten Schicht praktisch nicht mehr nachweisen.

Tabelle 2: Interatomare Abstände (r) der (1x2)-Rekonstruktion und die Abweichungen vom Volumenwert (Δr). Die Nummern der Atome entsprechen denen in Abb. 14.

	$r \text{ (\AA)}$	$\Delta r \text{ (\%)}$
r_{12}	2.68	-3.5
r_{14}	2.56	-7.7
r_{23}	2.69	-3.0
r_{24}	2.84	+2.4
r_{25}	2.75	-0.9
r_{35}	2.78	+0.2
r_{36}	2.84	+2.3
r_{45}	2.76	-0.5
r_{47}	2.70	-2.7
r_{56}	2.77	-0.1
r_{57}	2.82	+1.7
r_{68}	2.77	-0.1
r_{78}	2.76	-0.5

Als weitere Relaxationen in dieser Struktur wurden Wellungen innerhalb der dritten (Δz_3) und fünften (Δz_5) Schicht festgestellt. Die Zunahme der Dicke der dritten Schicht ist mit $\Delta z_3 = 0.17 \text{ \AA}$ deutlich. Dagegen ist die Wellung für die fünfte Schicht mit $\Delta z_5 = 0.03 \text{ \AA}$ in der Nähe der Fehlergrenze dieser Analyse. Die lateralen Verschiebungen der Atome in [001]- bzw. $\overline{[001]}$ -Richtung parallel zur Oberfläche sind in der zweiten (Δy_2) und vierten (Δy_2) Schicht mit $0.04 \text{ \AA}$ und $0.05 \text{ \AA}$ relativ klein, lassen sich jedoch deutlich nachweisen, was durch das eindeutige Minimum der beiden R-Faktoren für diese Verschiebungen belegt wird. Die Abweichungen vom Volumenwert für Relaxationen ab der fünften Schicht liegen alle in der Nähe der Nachweisgrenze der hier durchgeführten Analyse und lassen sich allein aus dem Minimum der R-Faktoren nicht ermitteln.

Die geringe Empfindlichkeit dieser Analyse für die Atompositionen der

tieferen Schichten beruht auch auf dem mäßigen R-Faktor, der im wesentlichen durch die unbefriedigende Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Energie-Intensitäts-Spektren der (0, 2) und (1,1.5) Strahlen beeinflusst ist. Ein größerer R-Faktor kann nämlich die Fehlergrenze so stark erhöhen, daß kleine Relaxationen in tieferen Schichten nicht mehr nachweisbar sind.

Aus diesem Grund wurde nachträglich überprüft, wie stark die als optimal bestimmten Strukturparameter der einzelnen Strahlen vom jeweiligen Durchschnittswert abweichen. Diese Abschätzung gibt eine obere Grenze für die Fehlerschranke dieser Analyse an. Es zeigte sich dabei, daß die Einzelminima von allen Strahlen relativ nah am Durchschnittswert liegen. Die so ermittelten Werte für die Fehlergrenzen liegen für 5 Parameter (d_3 , d_4 , d_5 , Δy_4 , Δz_5) bei 0.04 Å, für Δy_2 und Δy_4 bei 0.03 Å, und für d_1 und d_2 bei 0.02 Å. Deshalb sind die festgestellten Abweichungen vom Volumenwert für d_4 , d_5 , Δz_5 nicht unbedingt signifikant. Andererseits wird durch die angenommenen Relaxationen in tieferen Schichten eine deutliche Abnahme der R-Faktoren bei allen 12 Strahlen (auch bei denen die nur eine mäßige Übereinstimmung zeigen) erreicht. Dies läßt darauf schließen, daß die (1x2)-Überstruktur durchaus tiefergehende Relaxationen aufweist, deren Größe aber wegen der prinzipiellen Grenzen dieser Analyse nicht exakt zu bestimmen sind.

Über die Gründe für die nicht perfekte Übereinstimmung von experimentellen und theoretischen I/E-Kurven und die damit verknüpfte Ungenauigkeit der Analyse kann letztlich nur spekuliert werden. Fehler in den experimentellen Daten, die z.B. durch minimale Abweichung vom senkrechten Einfall der Elektronen auftreten, sind sicherlich zu klein, um die nur mäßigen R-Faktoren zu erklären. Denn gerade die experimentellen I/E-Kurven (0, 2 und 1.1.5), die eine mäßige Übereinstimmung mit den berechneten Kurven zeigen, wurden genau kontrolliert und stimmen ausgezeichnet mit den experimentellen Kurven einer anderen Messung /47/ überein. Durch Variation aller Strukturparameter, die einen Einfluß auf die theoretischen I/E-Kurven haben konnten, ist ein Fehler wegen Nichtbetrachtung einer möglichen Atomanordnung ausgeschlossen. Deshalb scheinen nicht strukturelle Parameter, die in der Rechnung nicht optimal angepaßt werden konnten, wie z.B. der temperaturabhängige anisotrope Schwingungsfaktor, das anisotrope Atompotential und die unterschiedlichen Atompotentiale zwischen der Oberfläche und dem Volumen ein wahrscheinlicherer Grund für

die relativ großen R-Faktoren. Weitere Gründe liegen sicherlich in der ausgeprägten Fehlordnung der Oberfläche, die immer an dieser Fläche zu beobachten ist und sich durch eine merkliche Verbreiterung der Reflexe bemerkbar macht. Geringe Mengen von Verunreinigungen, die nie auszuschließen sind, können ebenfalls zu den Abweichungen führen.

5.3.3 Vergleich mit anderen Untersuchungsergebnissen

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse aus der Leed-Strukturanalyse der Pt(110)-(1x2)-Oberfläche zeigen eine gute Übereinstimmung mit vergleichbaren Resultaten aus der Literatur.

In der Tabelle 3 sind die optimalen Atomparameter aus den MEIS-Messungen / 35 / bzw EAM-Rechnungen / 26 / an der Pt(110)-(1x2)-Oberfläche und die LEED-Strukturanalyse Ergebnisse an der Au(110)-(1x2) / 23 / bzw Ir(110)-(1x2) / 24 / zum Vergleich mit den in dieser Arbeit gefundenen optimalen Parameter der Pt(110)-(1x2)-Oberfläche aufgeführt.

Tabelle 3: Vergleich der Parameter von der (110)-(1x2)-Oberfläche von Au, Ir und Pt. Die Parameter geben die Abweichung vom jeweiligen Volumenwert in Å an.

a. Au(110)-(1x2)-LEED-Strukturanalyse / 23 /

b. Ir(110)-(1x2)-LEED-Strukturanalyse / 24 /

c. Pt(110)-(1x2)-EAM-Rechnungen / 26 /

d. Pt(110)-(1x2)-MEIS-Untersuchung / 29 /

e. Pt(110)-(1x2)-LEED-Strukturanalyse / 55 /

f. Pt(110)-(1x2)-LEED-Strukturanalyse / vorliegende Arbeit /

	a	b	c	d	e	f
d ₁	-0.29	-0.17	-0.20	-0.22	-0.26	-0.29
d ₂	-0.09	-0.16	-0.12	0.06	-0.18	-0.10
d ₃	-0.09	-0.08	-0.07		-0.12	-0.10
d ₄					-0.01	-0.01
d ₅						-0.03
Δz ₃	0.24	0.23	0.12	0.10	0.32	0.17
Δz ₅						0.03
Δy ₂	0.14	0.07	0.05		0.13	0.05
Δy ₄			-0.04		0.23	0.05

Zusätzlich sind in der Tabelle die Parameter einer gleichzeitig durchgeführten weiteren LEED-Strukturanalyse / 55 / aufgeführt. In dieser Arbeit wurden die Meßkurven aus einer früheren Untersuchung / 39 / übernommen und nur neue Modellrechnungen am "missing-row"-Modell bis zur vierten Schicht durchgeführt. Auf die Gemeinsamkeiten und Unterschiede dieser beiden Analysen wird am Ende dieses Kapitels gesondert eingegangen.

Alle Untersuchungen ergaben ähnliche Relaxationen in der "missing-row"-Struktur. Neben einer starken Kontraktion des obersten Schichtabstandes d_1 weisen alle Ergebnisse auf eine mehr oder minder starke Wellung in der dritten Schicht (Δz_3) und eine kleine Abstandsänderung der Kettenpaare in der zweiten Schicht (Δy_2) hin. Unterschiede der einzelnen Relaxationen treten im wesentlichen beim obersten Schichtabstand (d_1) und der Wellung in der dritten Schicht (Δz_3) auf. Während sich der aus dieser Arbeit ergebende Wert des obersten Schichtabstandes (d_1) von der Pt(110)-(1x2)-Fläche mit den Werten der Au(110)-(1x2)-Leed-Analyse bzw Pt(110)-(1x2)-MEIS-Analyse ausgezeichnet deckt, ist die Kontraktion nach den Ergebnissen der EAM-Rechnung an der Pt(110)-(1x2)-Oberfläche bzw LEED-Analyse der Ir(110)-(1x2)-Oberfläche kleiner. Ähnlich verhält es sich mit der Wellung (Δz_3) in der dritten Schicht. Die hier durchgeführte LEED-Analyse der Pt(110)-(1x2)-Oberfläche ergab eine ähnlich starke Wellung der Schicht wie für die der Au(110)-(1x2)- und Ir(110)-(1x2)-Oberfläche. Dagegen sind die Wellungen in der dritten Schicht nach den Ergebnissen der MEIS-Analyse und EAM-Rechnung an der Pt(110)-(1x2)-Oberfläche geringer. Die übrigen Parameter stimmen bei allen Untersuchungen im Rahmen der Fehlergrenzen sehr gut überein.

Beim Vergleich zwischen den LEED-Analysen der Pt(110)-(1x2)-Fläche ergeben sich für alle Schichtabstände und die Wellung in der dritten Schicht ungefähr die gleichen Werte. Ein größerer Unterschied besteht nur in der Abstandsänderung der Kettenpaare in der vierten Schicht (Δy_4). In der von Sowa / 55 / durchgeführten Analyse ergibt sich mit $\Delta y_4 = 0.23 \text{ \AA}$ ein enorm großer Wert, der weder in der hier durchgeführten LEED-Analyse, noch in anderen oben aufgeführten Analysen festzustellen ist. Dieser Unterschied zwischen den beiden Pt-LEED-Analysen beruht mitunter auf den unterschiedlichen Meßkurven, die wie in Kapitel 5.3.1 erwähnt, nicht in allen Einzelheiten identisch sind. Ein direkter Vergleich der R-Fak-

toren ist nicht möglich, weil die beiden Pt-LEED-Untersuchungen verschiedene R-Faktoren verwendeten.

Die großen Gemeinsamkeiten, die alle Analysen untereinander aufweisen, bestätigen die Annahme, daß ein modifiziertes "missing-row"-Modell für die (1x2)-Rekonstruktion der Au(110), Ir(110) und Pt(110)-Oberflächen die richtige Oberflächenstruktur darstellt.

5.3.4 Einfluß von nicht strukturellen Parametern auf die experimentellen und theoretischen I/E-Spektren

Die Genauigkeit einer LEED-Strukturanalyse wird erheblich durch Parameter, die in den Rechnungen bzw. Messungen nicht hinreichend genug optimiert werden können, beeinträchtigt. Deshalb setzt jede LEED-Strukturanalyse die Kenntnis über den Grad der Beeinflussung der experimentellen und theoretischen I/E-Spektren durch solche Parameter voraus.

Die experimentellen I/E-Spektren werden im wesentlichen in ihrer Genauigkeit durch zwei Parameter beeinflusst. Fremdatome, die auf der Oberfläche bzw. in den darunterliegenden Schichten sitzen, können Strukturveränderungen bewirken. Messungen an der (1x2)-Rekonstruktion mit bis zu 8% Kohlenstoff an der Oberfläche zeigen jedoch gegenüber der völlig kohlenstofffreien Oberfläche nur sehr geringfügige Abweichungen in den I/E-Spektren (Abb. 16). Sowohl die halbzahligen als auch die ganzzahligen Reflexe sind mit I/E-Spektren der kohlenstofffreien Oberfläche nahezu identisch. Weder eine Zunahme der Untergrundintensität noch eine Änderung der Lagen von den Reflexmaxima waren sichtbar. Dies läßt vermuten, daß der Kohlenstoff in geringen Mengen statistisch verteilt auf der Oberfläche adsorbiert nur einen geringen Einfluß auf die Oberflächenstruktur ausübt / 56 /.

Eine Veränderung der I/E-Spektren tritt erst bei höheren Bedeckungen durch Kohlenstoff auf (siehe Anhang B.).

Eine gravierende Wirkung hat dagegen der gewählte Einfallswinkel des Elektronenstrahls auf die Kristalloberfläche. Schon eine geringfügige Abweichung vom angenommenen Einfallswinkel (1°) verändert die I/E-Spektren (Abb. 16) entscheidend. Deshalb wurde der senkrechte Einfall des Primärstrahls, bei dem alle I/E-Spektren gemessen wurden, in dieser Arbeit genauestens nach der in Kapitel 3.1.2. beschriebenen Methode überprüft.

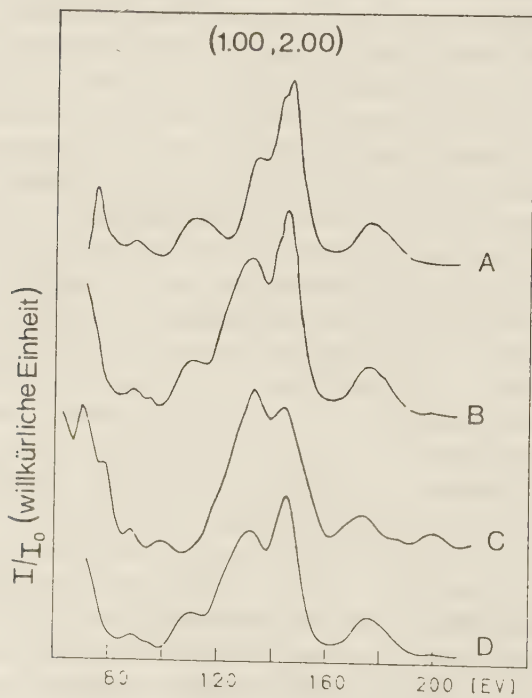
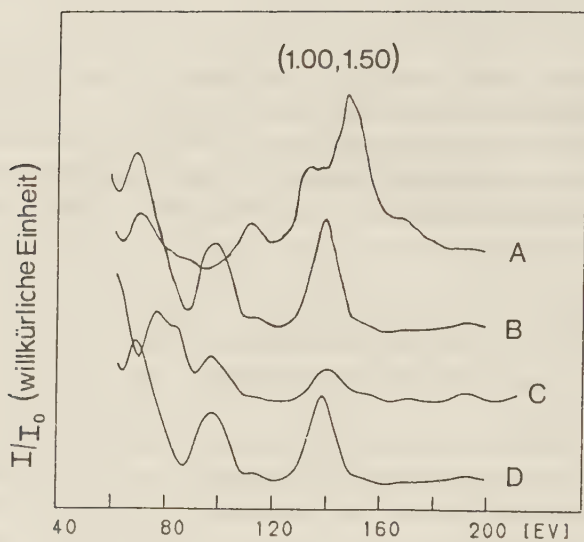


Abb. 16: (siehe nächste Seite)

Abb. 16: Vergleich von experimentell ermittelten I/E-Spektren bei senkrechtem (D) und schrägem Einfall (A) bzw mit 8% Kohlenstoff bedeckter Oberfläche (B) mit den theoretischen I/E-Spektren (C).

←←←←←

Bei der Berechnung der I/E-Spektren müssen verschiedene nicht strukturelle Parameter berücksichtigt werden. In dieser Arbeit konnten jedoch wegen des damit verbundenen Rechen- bzw Zeitaufwandes nur zwei Parameter optimal angepaßt werden. Die übrigen, in Kapitel 5.3.1. erwähnten Parameter, wurden aus früheren Arbeiten übernommen / 23 /.

Die Anpassung des energieabhängigen Realteils des inneren Potentials wirkte sich durch die damit verbundene leichte Verschiebung der I/E-Spektren in einer Verbesserung des R-Faktors aus. Da diese Anpassung während der R-Faktorberechnung vorgenommen wurde, ist eine graphische Darstellung der angepaßten I/E-Spektren nicht möglich.

Dagegen machte sich die Variation der Debye-Temperatur in einem Bereich von 210 K bis 270 K in den I/E-Spektren (Abb. 17) praktisch überhaupt nicht bemerkbar. Aus diesem Grunde war eine zuverlässige Bestimmung der Debye-Temperatur nicht möglich.

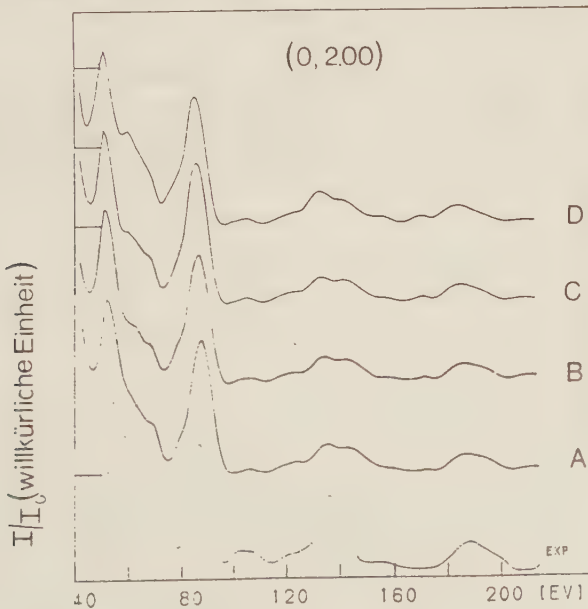


Abb. 17 (siehe Seite 49)

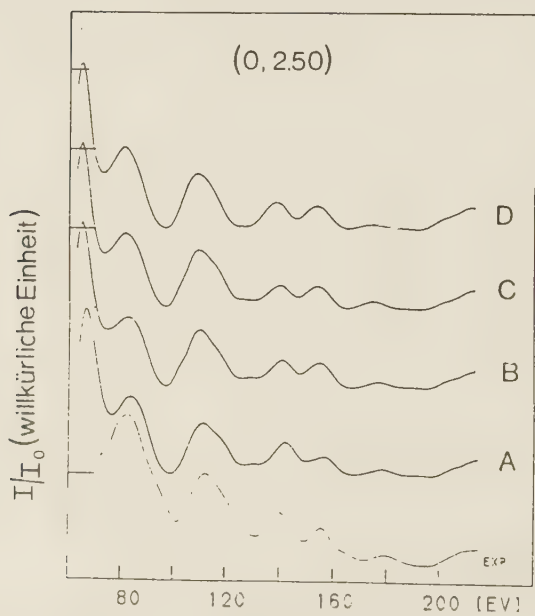
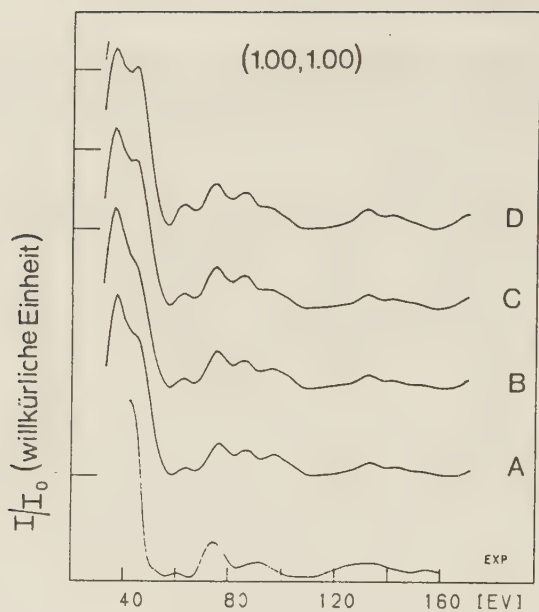


Abb. 17 (siehe Seite 49)

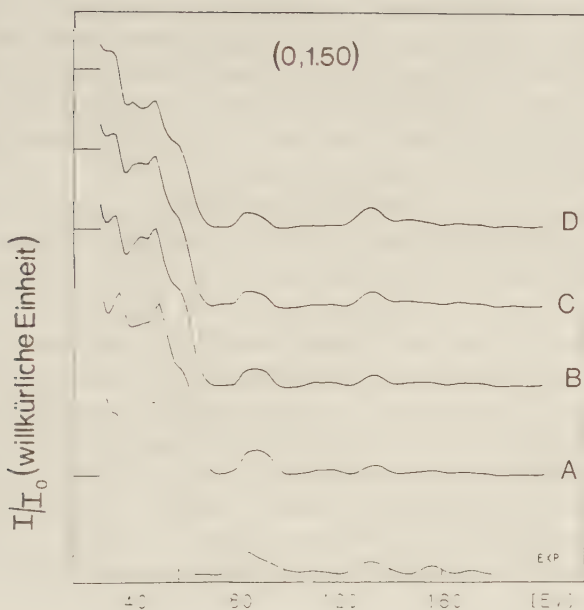


Abb. 17: Bei verschiedenen Debye-Temperaturen berechnete I/E-Spektren (A = 270 K, B = 250 K, C = 230 K, D = 210 K). Als Vergleich dazu sind zusätzlich die experimentell ermittelten I/E-Spektren dargestellt (EXP).

5.4 LEED-Strukturanalyse der (1x3)-Überstruktur

5.4.1 Durchführung der Strukturanalyse

19 symmetrisch unabhängige Reflexe der (1x3)-Überstruktur wurden bei senkrechtem Einfallswinkel in einem Energiebereich von 30 eV bis 220 eV gemessen. Die I/E-Spektren bildeten sich wie bei der (1x2)-Überstruktur aus dem Durchschnitt von 2 bzw 4 symmetrisch äquivalenten Reflexen. Die als Vergleich dienenden theoretischen I/E-Spektren ergaben sich aus der Berechnung der drei vorher erwähnten Modelle ("Facetten"-Modell, "one-missing-row"-Modell und "two-missing-rows"-Modell) unter Verwendung der gleichen theoretischen Überlegungen wie bei der (1x2)-Überstruktur.

Die nichtstrukturellen Parameter in der Modellrechnung sowie die Debye-Temperatur wurden aus der (1x2)-LEED-Strukturanalyse übernommen. Nach den ersten Rechnungen stellte sich heraus, daß nur das "Facetten"-Modell eine Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen I/E-Spektren ergab. Die Strukturverfeinerung wurde aus diesem Grunde nur für das "Facetten"-Modell vorgenommen.

Die Rechnungen für das "Facetten"-Modell konnten nach dem gleichen Schema durchgeführt werden wie für das "missing-row"-Modell der (1x2)-Überstruktur, weil beide Modelle ähnliche strukturelle Merkmale aufweisen.

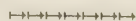
Mit der 2mm Symmetrie des "Facetten"-Modells zu vereinbaren ist in der zweiten und dritten Schicht eine Änderung des Kettenpaar-Abstandes ("row-pairing") (Δy_2 bzw. Δy_3). Zusätzlich ist in der dritten Schicht eine Wellung ("buckling") (Δz_3) möglich. In den nächst tieferen Schichten können abwechselnd ein "buckling" bzw. "row-pairing" auftreten. Zusammen mit den ersten vier Schichtabständen ergab dies 9 Parameter für die ersten fünf Schichten, die in gleicher Weise wie beim "missing-row"-Modell der (1x2)-Überstruktur unabhängig voneinander variiert bzw. berechnet wurden.

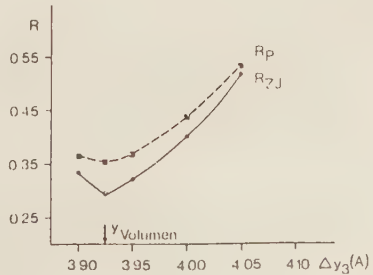
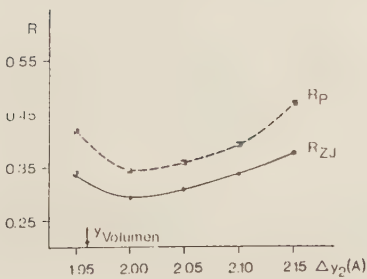
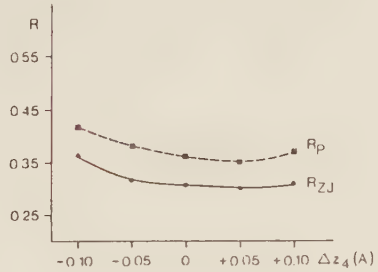
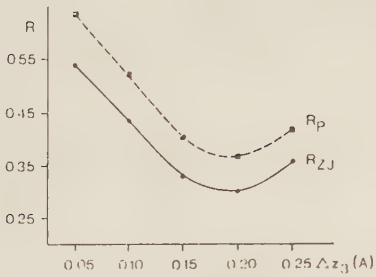
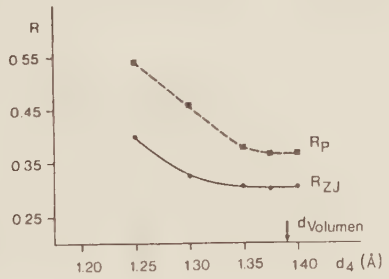
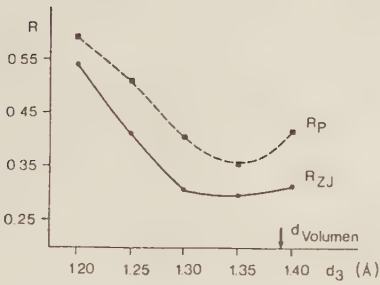
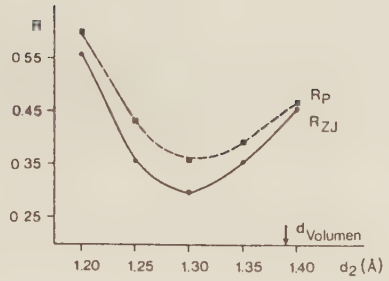
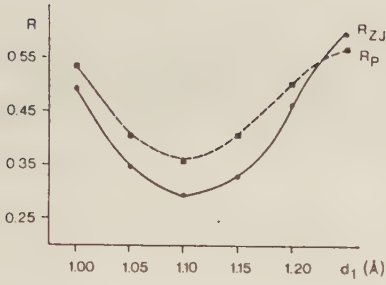
Der Vergleich der sich jeweils ergebenden theoretischen I/E-Spektren mit den experimentellen I/E-Spektren erfolgte wiederum mit Hilfe des Zanazzi-Jona-bzw. Pendry-R-Faktors.

5.4.2 Ergebnisse der Strukturanalyse

Die LEED-Strukturanalyse der (1x3)-Überstruktur erbrachte eine befriedigende Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen I/E-Spektren, mit einem Zanazzi-Jona-R-Faktor von 0.28 und einem Pendry-R-Faktor von 0.35 (Abb. 18).

Abb. 18: Gemittelte R-Faktoren der (1x3)-Überstruktur als Funktion der einzelnen Parameter, wobei die anderen Parameter am jeweiligen optimalen Wert festgehalten sind. Gestrichelte Kurven Pendry-R-Faktor, durchgezogene Kurven Zanazzi-Jona-R-Faktor.





Der nicht ganz zufriedenstellende Wert des Zanazzi-Jona-R-Faktors steht im Gegensatz zu der ausgezeichneten Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen I/E-Spektren (Abb. 19), die beinahe in allen Einzelheiten den gleichen Kurvenverlauf zeigen.

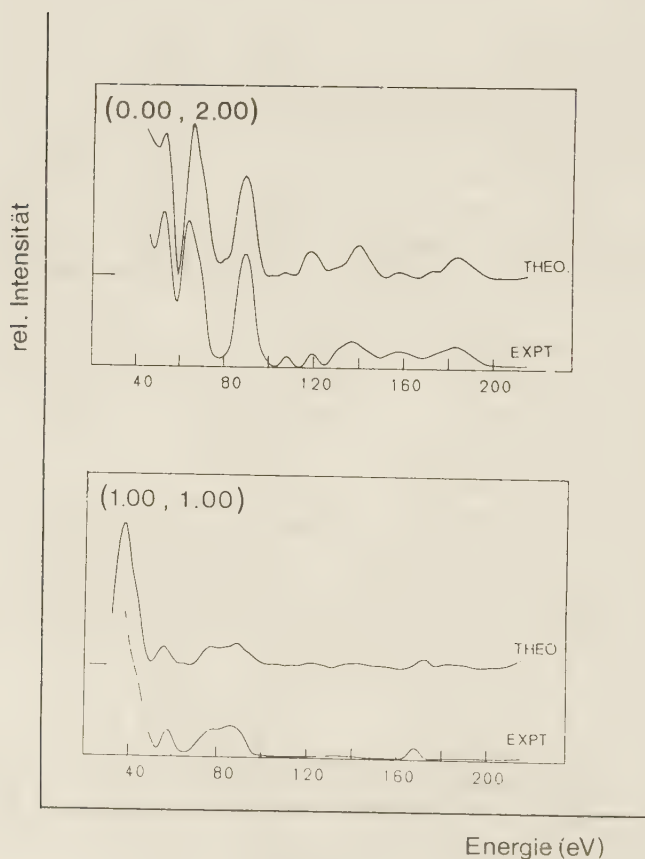
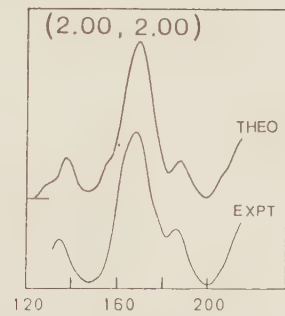
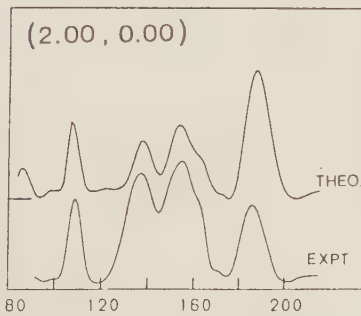
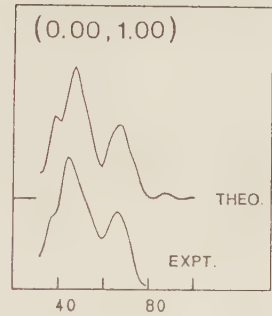
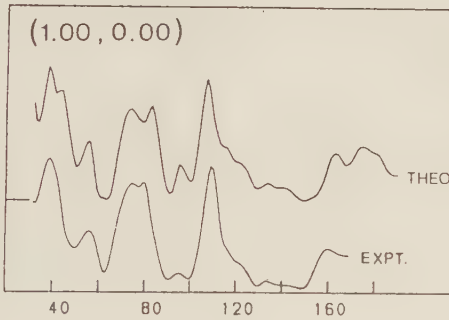
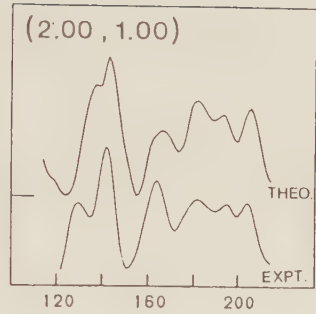
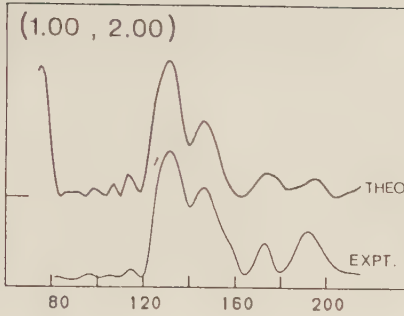


Abb. 19: Vergleich von experimentell ermittelten (untere Kurven) und berechneten (obere Kurven) I/E-Spektren der (1x3)-Überstruktur.

rel. Intensität



Energie (eV)

Abb. 19 (Fortsetzung)

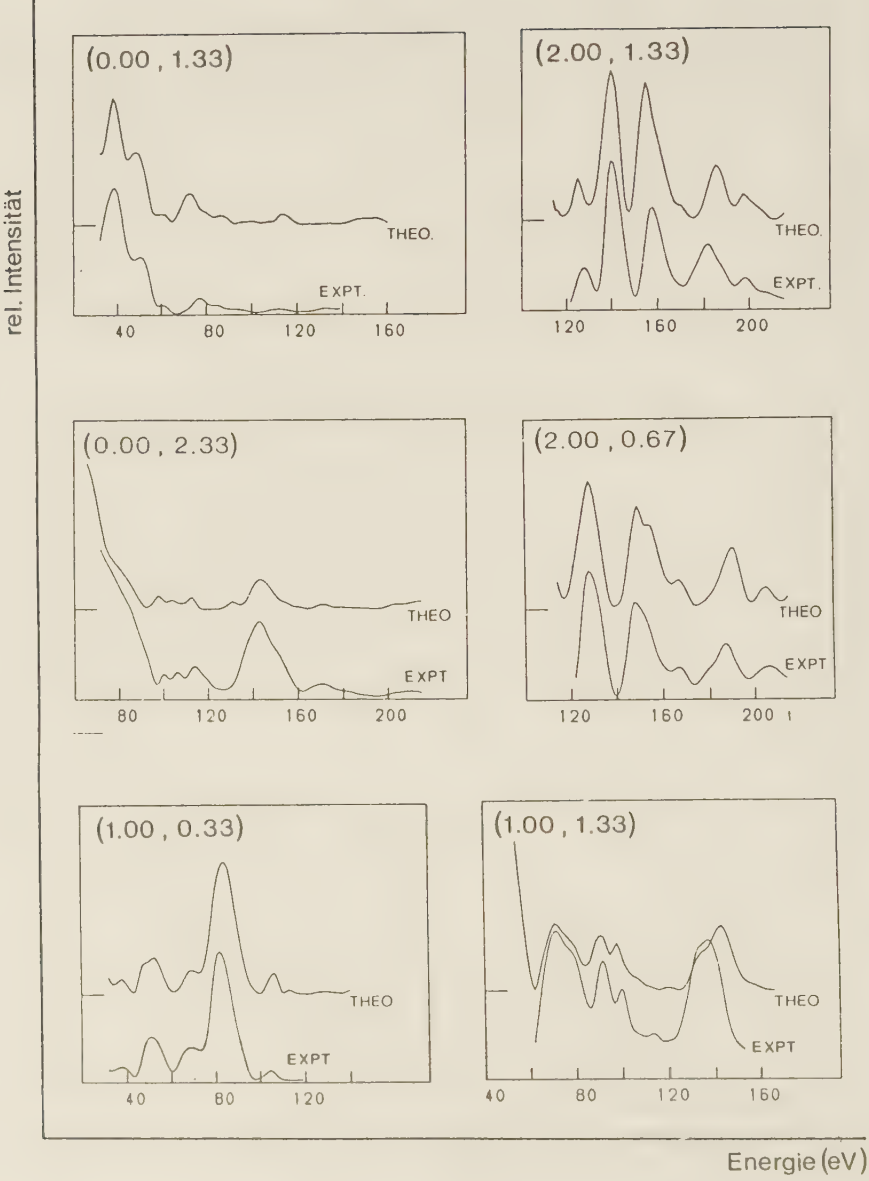
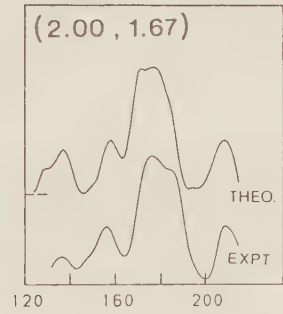
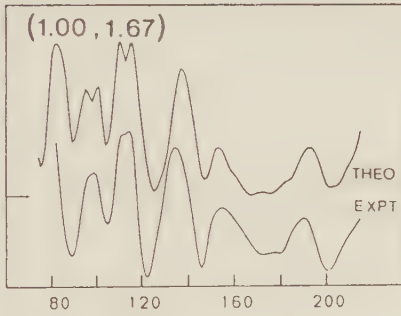
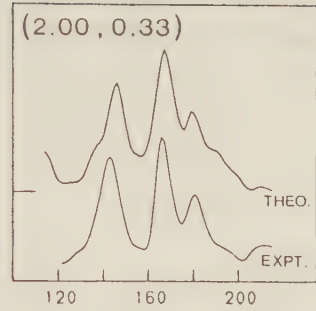
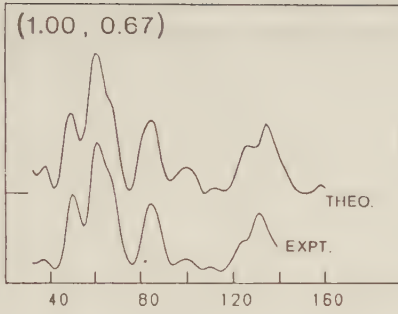


Abb. 19 (Fortsetzung)

rel. Intensität



Energie (eV)

Abb. 19 (Fortsetzung)

Daher reicht das Ergebnis aus, das "Facetten"-Modell (Abb. 20) als die einzig richtige Erklärung für die (1x3)-Rekonstruktion anzusehen und andere Modelle ausschließen zu können.

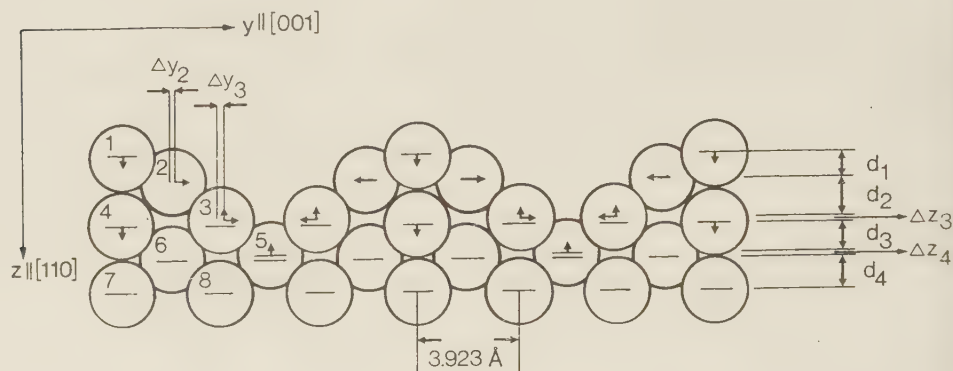


Abb. 20: "Facetten"-Modell der (1x3)-Rekonstruktion mit den Parametern, die in der Strukturanalyse berechnet wurden. Die Atomnummern sind die gleichen wie Tabelle 4 und 5.

In den Tabellen 4 und 5 sind die optimalen Parameter, die in der Strukturanalyse ermittelt wurden aufgeführt.

Tabelle 4: Atompositionen der (1x3)-Rekonstruktion in der Oberflächenelementarzelle. Die z-Position (z') ist zusätzlich noch mit der fünften Schicht als Nullage angegeben. Als Vergleich dazu sind die entsprechenden Volumenwerte (z'') angegeben.

Atomnr.	x(Å)	y(Å)	z(Å)	z'(Å)	z''(Å)
1	0	0	0	-5.38	-5.56
2	1.39	2.00	1.10	-4.28	-4.17
3	0	3.93	2.42	-2.96	-2.78
4	0	0	2.60	-2.78	-2.78
5	1.39	5.89	3.96	-1.43	-1.39
6	1.39	1.96	4.00	-1.38	-1.39
7	0	0	5.38	0	0
8	0	3.92	5.38	0	0

Tabelle 5: Interatomare Abstände der (1x3)-Rekonstruktion (r) und die Abweichung vom Volumenwert (Δr) in Prozenten. Die Atomnummern sind die gleichen wie in Abb.20.

	r (Å)	Δr (%)
r_{12}	2.67	-3.7
r_{14}	2.60	-6.3
r_{23}	2.72	-1.9
r_{24}	2.86	3.1
r_{35}	2.85	2.7
r_{36}	2.88	3.8
r_{38}	2.96	6.7
r_{46}	2.78	0.2
r_{47}	2.78	0.2
r_{58}	2.80	0.9
r_{67}	2.77	0.1
r_{68}	2.77	0.1

Ein Vergleich zwischen den Ergebnissen der (1x2) und (1x3)-Überstruktur läßt deutliche Gemeinsamkeiten erkennen. Die Kontraktion des obersten Schichtabstandes (d_1) ist mit -21% bei der (1x3)-Überstruktur ebenfalls die größte Relaxation. Die Änderung der Schichtabstände zwischen den tiefer liegenden Schichten gegenüber dem Volumenwert sind dagegen mit $d_2 = -0.07$ Å, $d_3 = -0.03$ Å, $d_4 = 0.0$ Å relativ klein bzw überhaupt nicht vorhanden und nehmen mit zunehmender Entfernung zur Oberfläche wie bei der (1x2)-Überstruktur ab. Eine Glättung der stark aufgerauhten Oberfläche bedingt durch die (111)-Facettierung bewirkt die Auslenkung des Atoms 3 (Abb. 20) in y und z-Richtung bzw des Atoms 5 in z-Richtung. Dies induziert eine erhebliche Wellung der dritten ($\Delta z_3 = 0.18$ Å) und vierten ($\Delta z_4 = 0.04$ Å) Schicht. Diese starke Wellung wird durch die Zunahme des Abstandes zwischen den Atomen 3 und 5 gegenüber dem Volumenwert ausgeglichen.

Die Beeinflussung der berechneten und experimentellen I/E-Spektren durch nichtstrukturelle Parameter ist bei der (1x3)-Überstruktur und (1x2)-Überstruktur völlig identisch. Deshalb wird auf dieses Problem bei der (1x3)-Überstruktur nicht mehr weiter eingegangen.

Eine zusätzliche Bestätigung der Strukturergebnisse der (1x3)-Rekonstruk-

tion ergibt sich durch eine kürzlich erschienene MEIS-Untersuchung / 57 / über eine Cäsium induzierte (1×3) -Rekonstruktion auf der Au(110)-Oberfläche. Auch für diese Rekonstruktion wurde das "Facetten"-Modell als richtige Erklärung der Struktur angesehen. Wie bei der Pt(110)- (1×3) -Oberfläche verursacht die starke Aufrauung der Oberfläche auch bei dieser Rekonstruktion tiefergehende Veränderungen. Neben einer starken Kontraktion des obersten Schichtabstandes (-22%) ist eine Wellung innerhalb der dritten Schicht festgestellt worden. Auch die anderen Relaxationen, die bei dieser Struktur gefunden wurden, stimmen relativ gut mit den berechneten Parametern der Pt(110)- (1×3) -Struktur überein und runden das Bild über das "Facetten"-Modell als einzig richtige Erklärung der (1×3) -Rekonstruktion ab.

6. Phasenübergang von der (1x3) in die (1x2)-Überstruktur

Der Übergang von einer Oberflächenstruktur in eine andere ist immer mit einem größeren Massentransport verbunden. Um eine Information über den Mechanismus des Phasenübergangs von der (1x3) in die (1x2)-Überstruktur zu bekommen, wurden Reflexprofile von der $(0, k)$ -Geraden zwischen dem $(0, 1)$ und dem $(0, 2)$ -Reflex gemessen (Abb. 21).

Die (1x3)-Überstruktur ging nach dem Heizen des Kristalls bei hohen Temperaturen ($> 1800 \text{ K}$) für > 45 Minuten in die (1x2)-Überstruktur über.

Ein kontinuierliches Heizen des Kristalls über einen längeren Zeitraum bei solch hohen Temperaturen war ohne ein Überlastung der Kupferkontakte am Kristallhalter nicht möglich. Deshalb wurde der Kristall nur für 30 Sekunden auf 1800 K geheizt und nachher für einige Minuten wieder abgekühlt. Mit einem Ni/Cr-Cu/Ni-Thermoelement (siehe Kapitel 4.) wurde am Kristallhalter die Temperatur kontrolliert, die während des gesamten Übergangs stets unter 500 K gehalten wurde. Dadurch wurden mögliche Diffusionsprozesse von Kupfer zum Platinkristall, die den Phasenübergang entscheidend beeinflussen könnten, vermieden.

Nach ungefähr 80–100 Heizzyklen entsprechend 45 Minuten Gesamt-Heizdauer, ließ das LEED-Bild über die gesamte Kristalloberfläche eine vollständig ausgebildete (1x2)-Überstruktur erkennen. Interessanterweise existierten während des Phasenübergangs die (1x2)- und (1x3)-Überstruktur an verschiedenen Stellen der Kristalloberfläche nebeneinander, wie durch Abrastern im Leed-Bild zu erkennen war. Zusätzliche Reflexe, die z.B. durch eine zwischenzeitlich, stärkere Facettierung der Oberfläche verursacht werden, waren im gesamten Phasenübergangsbereich nicht zu beobachten.

Die Auswertung der Reflexprofile ergab keine meßbare Veränderung der Halbwertsbreiten der halb- bzw drittelzahligen und ganzzahligen Reflexe während des gesamten Übergangs. Diese Information deutet auf ein Inselwachstum der (1x2)-Überstruktur nach vollständigem Verschwinden der (1x3)-Überstruktur hin. Vermutlich bilden sich an den Stellen der Kristalloberfläche, wo sich die (1x3)-Überstruktur aufgelöst hat, Inseln mit einer (1x2)-Elementarzelle. Diese Inseln wachsen dann zu größeren (1x2)-Überstrukturbereichen zusammen. Die Bildung der (1x2)-Inseln erfolgt vermut-

lich über Stufen, die entweder schon vorhanden sind oder sich während des Phasenübergangs bilden.

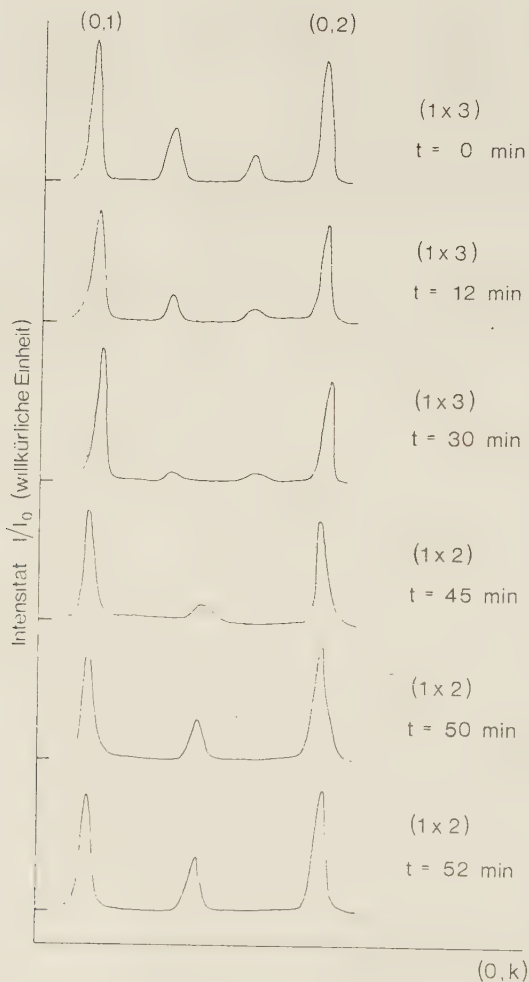


Abb. 21: Übergang von der (1x3)- in die (1x2)-Überstruktur. Die gemessenen Profile für die einzelnen Zwischenzustände wurden nach Heizen auf 1800 K bei Raumtemperatur aufgenommen. Die jeweilige Heizzeit ist in der graphischen Darstellung angegeben.

Weshalb keine Facettierungserscheinungen die sich in Zusatzreflexen ausdrücken und bei ähnlichen Strukturübergängen zu beobachten sind, während des Phasenübergangs auftreten, ist eine noch offene Frage.

Die hohen Temperaturen die notwendig sind, um den Phasenübergang $(1 \times 3) \rightleftharpoons (1 \times 2)$ zu erzeugen, deuten auf eine Stabilisierung der (1×3) -Struktur durch Verunreinigungen hin, weil eine Blockierung des Phasenübergangs durch eine Aktivierungsschranke sehr unwahrscheinlich erscheint.

Eine (1×1) -Struktur als Zwischenzustand war während des Übergangs nicht meßbar, kann aber nicht völlig ausgeschlossen werden.

Der Übergang von der (1×2) -Struktur in die (1×3) -Struktur ist nur nach Heizen des Kristalls bei 1200 K in 5×10^{-6} mbar Sauerstoffatmosphäre möglich (siehe Kapitel 4.).

7. Diskussion der Ergebnisse und Ursachen für die Rekonstruktionen

Die sich aus der LEED-Strukturanalyse ergebenden Modelle für die (1x2)- und (1x3)-Rekonstruktionen fügen sich ausgezeichnet in die bisherigen Strukturüberlegungen über die (110)-Flächen von Au, Ir, und Pt ein.

Die Ursachen für die Rekonstruktionen der Au(110)-, Ir(110)-, und Pt(110)-Oberflächen sind bisher genauso wenig geklärt, wie die Frage, welche der beiden Strukturen der Gleichgewichtsconfiguration der reinen Oberfläche entspricht.

Offensichtlich ist, daß manche Oberflächen zur Verminderung der freien Oberflächenenergie rekonstruieren. Jedoch ist eine genaue Berechnung der freien Energie äußerst schwierig.

Alle theoretischen Berechnungen bestätigen für die Au(110)-, Ir(110)- und Pt(110)-Oberflächen / 36, 37, 38, 58, 59, 60, 61 / die Rekonstruktion als günstigsten Oberflächenzustand, haben jedoch Schwierigkeiten die Größe und Richtung der Relaxationen genau zu bestimmen.

Einen ersten vernünftigen Ansatz zur Erklärung der Rekonstruktionen geben Heine und Marks / 62 /, die eine Neuverteilung der Elektronendichte von den abstoßenden d-Bändern zu den anziehenden s-p-Bändern an der Oberfläche annehmen. Als Grund für diese Umschichtung wird eine Zunahme der Elektronendichte der s-p-Bänder bei gleichzeitiger Abnahme der Zustandsdichte der d-Bänder an der Oberfläche angenommen. Dies verursacht eine Kontraktion der interatomaren Abstände in der Oberfläche, weil die Minima der Potentiale der s-p-Bänder und d-Bänder sich zu stark unterscheiden. Diese Argumentation würde auch mit den in dieser Strukturanalyse gefundenen Rekonstruktionen und Relaxationen an der Oberfläche übereinstimmen.

Vergleichbare Ursachen für die Rekonstruktionen finden Gesamtenergieberechnungen für die Au(110) / 36, 37, 58, 61 /, Ir(110) / 58 /, Pt(110) / 38, 58 /. Zusätzlich können die Gesamtenergieberechnungen von Jacobsen und Norskov / 22 / auch Rekonstruktionen mit einer höheren Überperiode nachweisen. In diesen Berechnungen wird das "missing-row"-Modell als günstigster Oberflächenzustand der Au(110)(1x2)-, Ir(110)(1x2)-, Pt(110)(1x2)-Oberfläche beschrieben und die Möglichkeit einer (1x3)- bzw (1x4)-Rekonstruktion vorhergesagt. Jedoch müßte nach diesen Berechnungen die Oberfläche stark ungeordnet sein bzw die einzelnen Überstrukturen gleichwertig nebeneinander an verschiedenen Stellen der Oberfläche vor-

liegen, weil die Gesamtenergien der einzelnen Überstrukturen nur sehr gering differieren. Außerdem müßte ein kontinuierlicher Übergang von einer Überstruktur in eine andere zu beobachten sein.

Solche Beobachtungen konnten in einer LEED-Profil-Analyse von Au(110) / 63, 64, 65, 66, 67 / beim Übergang $(1 \times 1) \rightarrow (1 \times 2)$ bzw. an RTM-Aufnahmen von Au(110) / 31 /, wo verschiedene Überstrukturen nebeneinander an einer Oberfläche zu sehen waren, nachgewiesen werden. In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch eine hohe Stabilität der beiden Überstrukturen verbunden mit einer geringen Unordnung gefunden. Der kontinuierliche Phasenübergang von einer in die andere Überstruktur war ebenfalls nicht zu beobachten. Dies deutet daraufhin, daß eine der beiden Überstrukturen keine stabile Gleichgewichtskonfiguration der sauberen Pt(110)-Oberfläche darstellt.

Unterstützt wird diese Vermutung durch die Tatsache, daß geringe Mengen von Alkaliatomen, auf der Ag(110)-Oberfläche / 68, 69 /, die im sauberen Zustand keine Rekonstruktion zeigt, eine (1×2) -Rekonstruktion mit einer "missing-row"-Struktur induzieren. Die Ausbildung der Rekonstruktion bedeutet für die Fremdatome, die in den Gräben der "missing-row"-Struktur sitzen, eine Verstärkung der Bindung zu den Substratatomten im Vergleich zu der nichtrekonstruierten Oberfläche, wo die Koordinationszahl für die Fremdatome niedriger ist. Gleichzeitig bewirkt die Rekonstruktion der Fläche wie bei den reinen Rekonstruktionen zusätzliche Relaxationen in den tieferen Schichten, die durch die vorher erwähnten Elektronendichteverteilungen mit verursacht werden.

Ein möglicher Zusammenhang zwischen der Anisotropie der Oberflächenenergie und der Rekonstruktion der Oberfläche wird ebenfalls diskutiert / 70, 71 /. Es zeigte sich, daß die Anisotropie der freien Oberflächenenergie genügend hoch ist, um eine Facettierung von (110)-Oberflächen zu bevorzugen. Dies bedeutet, daß die höhere Stabilität von (111)-Flächen die Ursache für die Rekonstruktion der (110)-Flächen ist. Jedoch fehlt, wie schon vorher erwähnt, der hohe Anteil an Fehlordnung, die viele facettierten Flächen besitzen, bei der (1×2) - und (1×3) -Struktur.

Für die Frage, welche der beiden Rekonstruktionen die stabile Gleichgewichtskonfiguration der Pt(110)-Oberfläche darstellt, ist auch der Mechanismus der Rekonstruktionsbildung von entscheidender Bedeutung. Die Ausbildung der Rekonstruktion bedingt die Bewegung von vielen Atomen, die durch ein Springen der Atome von der nichtrekonstruierten Position in

die rekonstruierte Lage nicht erklärt werden kann, weil die dazu erforderliche Aktivierungsenergie mit der gemessenen Phasenübergangstemperatur nicht übereinstimmt. Der Übergang von der metastabilen (1×1) -Phase in die (1×2) -Überstruktur geschieht bei 300 K nach einigen Minuten / 15, 72 /. Der Mechanismus für diesen Übergang wird entweder durch einen "cross-channel"-Diffusionsprozeß / 73, 74, 75, 77 / oder über einen Diffusionsprozeß entlang der $[\bar{1}10]$ -Reihen / 63 / beschrieben. Die Annahme einer "cross-channel"-diffusion als Erklärung für den Mechanismus der Rekonstruktionsbildung bedingt jedoch eine Bevorzugung des Übergangs $(1 \times 1) \rightarrow (1 \times 3)$ gegenüber dem Übergang $(1 \times 1) \rightarrow (1 \times 2)$, weil die (1×3) -Überstruktur ohne Diffusionsprozeße über längere Distanzen gebildet werden kann, sondern mit einem Diffusionsschritt jeder dritten obersten Atomkette.

Deshalb können Messungen über den Phasenübergang $(1 \times 1) \rightarrow (1 \times 3)$ einen wichtigen Hinweis über die Stabilität der beiden Rekonstruktionen geben. Die Präparation der metastabilen (1×1) -Struktur, ausgehend von der (1×3) -Struktur, müßte in gleicher Weise wie für die aus der (1×2) -Struktur präparierten metastabilen (1×1) -Struktur / 15 / durch CO-Adsorption und anschließende Dissoziation durch Elektronenbeschuß bzw Reduktion durch Wasserstoff gelingen.

Eine andere, in dieser Arbeit genutzte Möglichkeit, den Phasenübergang $(1 \times 1) \rightarrow (1 \times 3)$ zu messen, stellt die Adsorption und anschließende Desorption von CO auf der (1×3) -Struktur dar. Nach der Desorption von CO ist nämlich ein Übergang von $(1 \times 1) \rightarrow (1 \times 3)$ zu beobachten. Auf die Ergebnisse dieses Übergangs wird in Kapitel 8.7 eingegangen.

Einen weiteren wichtigen Hinweis auf die Stabilität der beiden Strukturen gibt der direkte Phasenübergang $(1 \times 3) \rightarrow (1 \times 2)$. Die hohe gemessene Temperatur, die notwendig ist, um die (1×2) -Struktur aus der (1×3) -Struktur zu erhalten, schließt eine Hinderung des Oberflächendiffusionsprozesses durch eine Aktivierungsschranke aus. Viel wahrscheinlicher erscheint, daß die (1×3) -Überstruktur durch geringe Mengen von Fremdatomen stabilisiert ist. Erst nach deren Beseitigung bzw Verminderung geht die (1×3) -Struktur in die stabile, den Gleichgewichtszustand der Pt(110)-Oberfläche darstellende (1×2) -Struktur über. Daher und von der Beobachtung ausgehend, daß die (1×3) -Struktur nach Adsorption und Desorption von Kohlenmonoxid wieder erscheint (siehe Kapitel 8.3), muß die (1×3) -Struktur als eine durch Fremdatome stabilisierte Oberflächenstruktur

der Pt(110)-Fläche angesehen werden.

Die Möglichkeit, daß beide Überstrukturen einen stabilen Gleichgewichtszustand der Pt(110)-Oberfläche mit unterschiedlicher elektronischer Struktur darstellen, muß ebenfalls ausgeschlossen werden, weil die Adsorption von CO beide Überstrukturen aufhebt und eine neue auf beiden Überstrukturen identische CO-Überstruktur erzeugt. Diese identische atomare Struktur schließt jedoch unterschiedliche elektronische Strukturen aus, womit die Merkfähigkeit der Oberfläche verlorengeht und somit auch die Möglichkeit nach der Desorption von CO die ursprüngliche (1x3)-Struktur zu erhalten (s. Kapitel 8.3).

Es bleibt jedoch festzuhalten, daß die Interpretation der Strukturdaten für beide Strukturen eindeutig eine Kontraktion der interatomaren Abstände entlang der Oberfläche zeigt und damit die nach den Energieberechnungen geforderte Reduktion der Oberflächenenergie erreicht wird. Die weiteren Relaxationen, welche in den darunterliegenden Schichten gefunden wurden, sind eine Konsequenz der starken Wellung der Oberfläche bzw werden durch das Bestreben der Elektronendichte, die Oberflächenwellungen zu glätten, hervorgerufen. Gleiche Relaxationen werden auch auf anderen Metalloberflächen / 77 / gefunden.

8. Adsorption von Kohlenmonoxid auf der Pt(110)-Oberfläche

8.1 Allgemeine Bedeutung

Die Untersuchung der Wechselwirkung von Gasen mit Metalloberflächen hat in den letzten Jahrzehnten eine entscheidende Bedeutung für das Verständnis von katalytischen Reaktionen, Korrosionsprozessen und einer Reihe von anderen technologisch, bedeutsamen Prozessen, die auf Oberflächen ablaufen, bekommen.

Eine besondere Stellung nehmen dabei die Metalle der Platingruppe wegen ihrer einzigartigen katalytischen Aktivität ein. Diese Eigenschaft der Platin-Metalle werden in zahlreichen chemischen und physikalischen Prozessen genutzt und erlangten in letzter Zeit im Rahmen der Umweltproblematik z.B. bei der Abgasentgiftung große allgemeine Bedeutung.

Zahlreiche experimentelle und theoretische Untersuchungen / 78, 79 / beschäftigen sich mit der katalytischen Oxidation von CO zu CO₂, um den Ablauf dieser Reaktion so weit wie möglich zu erklären. In den letzten Jahren stellte sich heraus, daß der von Langmuir und Hinshelwood / 78 / vorgeschlagene Mechanismus (siehe Anhang C.) die einzig richtige Erklärung für die katalytische CO-Oxidation ist. Welchen Einfluß das Metall auf die reagierenden Gase ausübt und welche atomaren Veränderungen an der Metalloberfläche während der chemischen Reaktion stattfinden, ist ein vieldiskutiertes und bisher noch nicht gelöstes Problem.

In engem Zusammenhang mit diesen Fragen steht die Adsorption von CO auf der Platinoberfläche. Aus verschiedenen Untersuchungen ist bekannt, daß die Adsorption von Kohlenmonoxid strukturelle Veränderungen auf der Substratoberfläche bewirkt, die nach Desorption des Kohlenmonoxids vollständig verschwinden. Der Mechanismus dieser Phasenumwandlung kann nicht nur einen weiteren Hinweis über den Ablauf der Rekonstruktionsbildung der Pt(110)-Oberfläche geben, sondern auch Gemeinsamkeiten bzw. Unterschiede in der Strukturänderung des Substrats während der CO-Oxidation bzw CO-Adsorption aufzeigen.

8.2 CO-Adsorption auf der (1x2)-Überstruktur

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus früheren Untersuchungen /15, 33, 80 / wird ein Phasenübergang $(1 \times 2) \rightleftharpoons (1 \times 1) \rightleftharpoons (2 \times 1) - p_2 \text{mg}$ beobachtet, wenn der Kristall von 600 K auf 300 K in 5×10^{-6} mbar CO-At-

mosphäre abgekühlt wird. Aus den thermischen Desorptionsmessungen (Abb. 22) und den zugehörigen LEED-Bildern (Abb. 23) geht hervor, daß der Phasenübergang in beiden Richtungen in zwei Schritten abläuft.

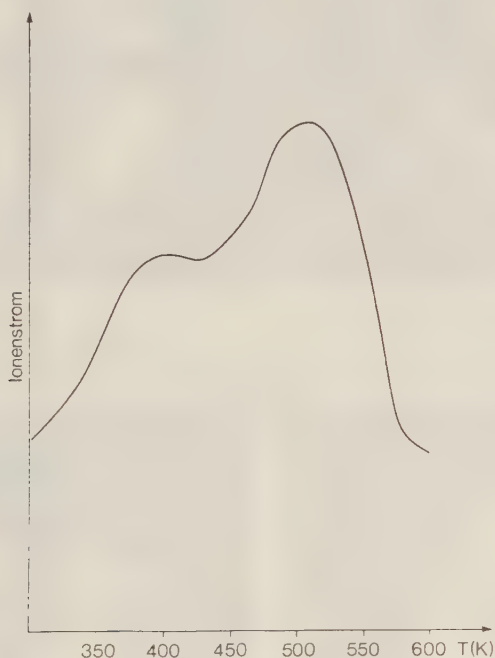


Abb. 22: Thermisches Desorptionsspektrum von CO auf der Pt(110)-Oberfläche beim Übergang von der CO-(2x1)-p2mg-Struktur in die (1x2)-Überstruktur.

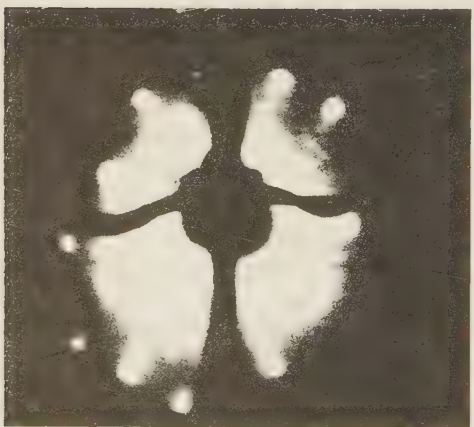
Die Adsorption von CO hebt zuerst die Rekonstruktion bei 350 K vollständig auf und bei einer maximalen CO-Bedeckung von $\theta = 0.78 / 69$, bildet sich die (1x1)-Struktur (Abb. 23) aus. Die CO-Moleküle sitzen statistisch verteilt auf der Oberfläche. Bei tieferen Temperaturen und einer höheren CO-Bedeckung bildet sich dann die geordnete CO-(2x1)-p2mg-Überstruktur (Abb. 24) aus, die aus einem nichtrekonstruierten Grundgitter und einer geordneten Adsorbatschicht aus CO-Molekülen besteht. Diese CO-Überstruktur ist bei 300 K vollständig ausgebildet.



100 eV (1x2)-Überstruktur



100 eV "(1x1)"-Struktur



100 eV CO-(2x1)-p2mg-Struktur



100 eV "(1x1)"-Struktur

Abb. 23: Beugungsbilder vom Phasenübergang $(1 \times 2) \leftrightarrow (1 \times 1) \leftrightarrow \text{CO}-(2 \times 1)-\text{p}2\text{mg}$

Die CO-Bedeckung der vollständig ausgebildeten CO-(2x1)-p2mg-Überstruktur ist 1 Monolage (Abb.25).

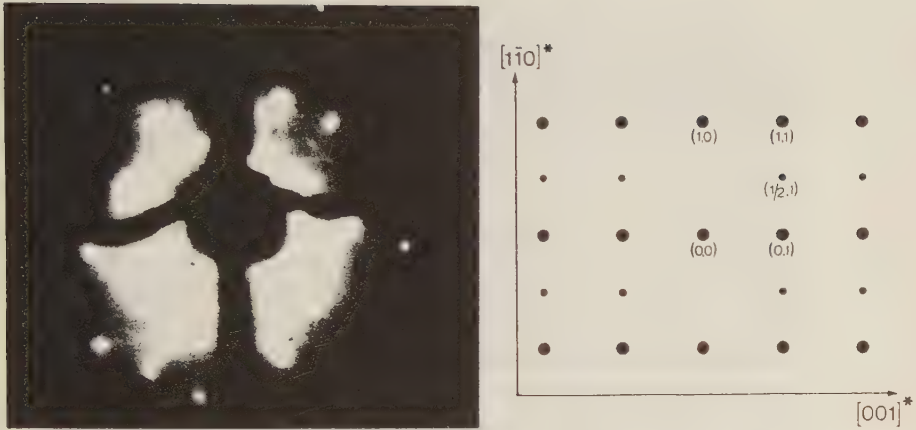


Abb. 24: Beugungsbild (120 eV) und reziprokes Gitter der CO-(2x1)-p2mg-Struktur. Der Kristall ist im Beugungsbild um 45° gegenüber der Zeichnung des reziproken Gitters verdreht.

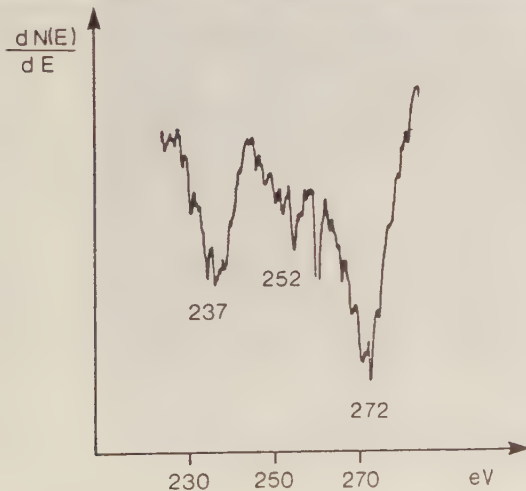


Abb. 25: Ausschnitt aus dem Augerspektrum der CO-(2x1)-p2mg-Struktur. Die Energie der Augerlinien des Platins (237 eV und 252 eV) bzw Kohlenstoffs (272 eV) ist unterhalb des Spektrums angegeben. Das Intensitätsverhältnis von C(272eV)/Pt(237eV) = 1.6 entspricht einer Monolage (siehe Kapitel 3.2.2).

Der umgekehrte Prozeß findet statt beim Heizen des Kristalls mit der CO-Adsorbatstruktur von Raumtemperatur auf 600 K, wobei die (1x2)-Rekonstruktion nach vollständiger Desorption von CO wieder erscheint. Dies bedeutet, daß einerseits die Adsorption von CO die Rekonstruktion aufhebt, andererseits sich die Rekonstruktion nach Desorption von CO bei 550 K wieder ausbildet.

Die Adsorption von CO ($p_{\text{CO}} = 5 \times 10^{-6} \text{ mbar}$) bei Raumtemperatur führt zu einer raschen Umwandlung der (1x2)-Rekonstruktion in die (1x1)-Struktur. Das LEED-Bild (Abb. 26) läßt neben den Grundgitterreflexen nur einen erhöhten Untergrund ohne Überstrukturreflexe erkennen. Die Ausbildung einer geordneten CO-Adsorbatstruktur ist unter diesen Bedingungen nicht feststellbar. Nach Heizen des Kristalls auf 600 K desorbiert das adsorbierte CO wieder und die (1x2)-Rekonstruktion erscheint wieder.



140 eV

Abb. 26: Beugungsbild der CO-(1x1)-Struktur

Eine dritte in der Literatur / 15, 33 / beschriebene CO-Adsorbatstruktur wird beobachtet, wenn die saubere Oberfläche mit der (1x2)-Rekonstruktion auf 160 K abgekühlt und anschließend der Kristall bei 160 K einem CO-Partialdruck von $5 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ ausgesetzt wird. Unter diesen Bedingungen ist im LEED-Bild ein Übergang von der (1x2)-Rekonstruktion in eine CO-c(8x4)-Adsorbatstruktur zu beobachten. Die CO-c(8x4)-Überstruktur

geht nach Erhöhung der Temperatur wieder in die (1x2)-Rekonstruktion über. Das CO ist wiederum vollständig desorbiert.

Diese CO-Absorbatstruktur konnte in dieser Arbeit wegen der niedrigen Präparationstemperatur nicht hergestellt werden und wird deshalb nicht weiter behandelt.

8.3. CO-Adsorption auf der (1x3)-Überstruktur

Die Adsorption von CO auf der (1x3)-Rekonstruktion führt zu den gleichen Ergebnissen wie bei der (1x2)-Rekonstruktion. Wird der Kristall mit der (1x3)-Überstruktur in 5×10^{-6} mbar CO-Partialdruck von 600 K auf 300 K abgekühlt, verschwindet zuerst die Rekonstruktion und eine ungeordnete (1x1)-Struktur ist zu beobachten. Ab einer Temperatur von 390 K beginnen die Überstruktureffekte der CO-(2x1)-p2mg-Struktur an Intensität zuzunehmen, bis sich die CO-Absorbatstruktur bei 350 K vollständig ausgebildet hat. Diese ausgehend von der (1x3)-Rekonstruktion erhaltene CO-(2x1)-p2mg-Struktur zeigt völlig identische Beugungsbilder (Abb. 27) wie die entsprechende CO-Absorbatstruktur auf der (1x2)-Rekonstruktion.



60 eV

Abb. 27: Beugungsbild der CO-(2x1)-p2mg-Überstruktur auf der ursprüngliche (1x3)-Rekonstruktion. Der Kristall ist im Gegensatz zu den Beugungsbildern in Abb. 23, 24, 26 um 45° gedreht.

Die (1x3)-Rekonstruktion erscheint überraschenderweise nach vollständiger Desorption des CO bei 600 K wieder.

Dieser ebenfalls reversible Phasenübergang $(1 \times 3) \rightleftharpoons \text{CO}-(2 \times 1)-p2mg$ deutet daraufhin, daß eine der beiden oder sogar beide Rekonstruktionen durch Fremdatome stabilisiert werden, obwohl im Augerelektronenspektrum keine Verunreinigungen der Oberfläche durch Fremdatome nachzuweisen sind.

Die Adsorption von CO bei Raumtemperatur (300 K) hebt die (1x3)-Rekonstruktion ebenfalls auf, ohne daß sich anschließend eine CO-Überstruktur ausbildet. Das Beugungsbild zeigt wie bei der Adsorption auf der (1x2)-Rekonstruktion eine (1x1)-Struktur mit erhöhtem Untergrund. Offensichtlich reicht bei beiden Rekonstruktionen eine Temperatur von 300 K nicht aus, um eine geordnete Adsorbatstruktur zu erzeugen. Nach vollständiger Desorption des CO läßt das Beugungsbild wieder die ursprüngliche (1x3)-Rekonstruktion erkennen.

8.4 Modell der CO-(2x1)-p2mg-Überstruktur

Das Beugungsbild der CO-(2x1)-p2mg-Struktur zeigt mit dem Fehlen der $(h/2, 0)$ -Reflexe (h gerade ganze Zahl) eine Besonderheit. Verursacht wird das Fehlen dieser Reflexe durch eine Gleitspiegellinie, die durch eine "zick-zack"-artige Anordnung der CO-Moleküle erklärt wird.

Die vorgeschlagenen Strukturmodelle / 81 / integrieren diese Gleitspiegellinie. Alle CO-Moleküle sitzen auf äquivalenten Plätzen in parallelen Reihen, angeordnet auf den obersten Substratatomten (Abb. 28).

Die Bedeckung für dieses Adsorbatsystem ist $\theta = 1$, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Augerelektronenspektroskopie.

Eine alternierende Kippung der Moleküle in [001]- bzw in $[00\bar{1}]$ -Richtung erzeugt die Gleitspiegellinie, vernichtet jedoch nicht die dazu senkrechte Spiegellinie. Die Gleitspiegellinien bzw Spiegellinien des Adsorbatsystems fallen mit den 2 symmetrisch nicht äquivalenten Spiegellinien des Substrats zusammen. Die ebene Gruppe dieser Überstruktur ist damit p2mg, und nicht wie vielfach in der Literatur / 15, 33 / mit p1g1 angegeben.

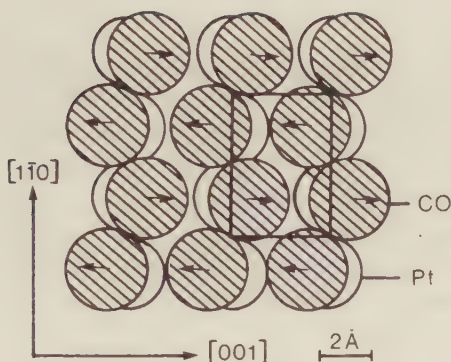


Abb. 28: Modell der CO-(2x1)-p2mg-Überstruktur / 81 /

Die Kippung der CO-Moleküle ist durch den größeren van der Waal'schen Radius des Adsorbats (3.1 Å) gegenüber dem interatomaren Abstand des Substrats (2.77 Å) in $[1\bar{1}0]$ -Richtung und durch die abstoßende Wechselwirkung der Sauerstoffatome bedingt. Eine genaue Bestimmung des Kippwinkels der CO-Moleküle (Abb. 29) ist aus den bisherigen Untersuchungen noch nicht möglich gewesen.

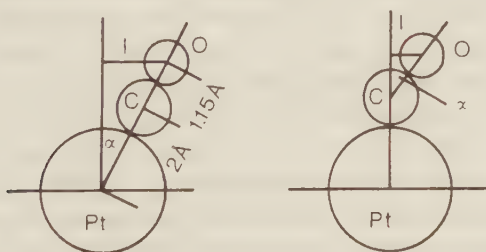


Abb. 29: Modelle für die Anordnung der gekippten CO-Moleküle auf der Pt(110)-Oberfläche / 81 /

In der Literatur / 81 / werden im wesentlichen zwei Modelle diskutiert. Das eine erklärt die Kippung durch ein Abrollen des gesamten CO-Moleküls, im zweiten Fall ist nur der Sauerstoff weggekippt. Die optimale Auslenkposition ist nach kristallchemischen Überlegungen erreicht, wenn die benachbarten Sauerstoffatome alle den gleichen Abstand besitzen. Neueste Untersuchungen / 81, 82 / weisen jedoch einen kleineren Kippwinkel nach, ohne damit eines der beiden Modelle zu favorisieren.

Einen ersten Hinweis über den Kippwinkel des CO-Moleküls gibt eine Ar-

beit / 83 / über die CO-Adsorption auf der Ni(110)-Oberfläche, wo sich ebenfalls eine CO-(2x1)-p2mg-Struktur ausbildet. Danach beträgt der Kippwinkel für das CO-Molekül $18 \pm 3^\circ$. Eine Entscheidung für eines der beiden Modelle kann aber auch diese Arbeit nicht geben.

Eine genaue Anordnung der CO-Moleküle auf der Pt(110)-Fläche kann erst eine LEED-Strukturanalyse geben, die jedoch wegen der großen Anzahl von unbekannten Parameter mit den augenblicklich verfügbaren Rechenprogrammen nicht durchführbar ist.

8.5 Phasenübergang CO-(2x1)-p2mg $\rightleftharpoons$ (1x2)

Wie in Kapitel 8.2 beschrieben, wird ein reversibler Phasenübergang (1x2) $\rightleftharpoons$ CO-(2x1)-p2mg nach der Adsorption bzw Desorption von CO beobachtet. Um einen weiteren Hinweis über den Mechanismus der Entstehung der (1x2)-Rekonstruktion zu bekommen, wurde der Übergang von der (1x1)-Struktur, die als Zwischenzustand während des Phasenübergangs CO-(2x1)-p2mg $\rightleftharpoons$ (1x2) auftritt, in die (1x2)-Rekonstruktion an Hand von LEED-Intensitätsmessungen und LEED-Profilmessungen verfolgt.

Zuerst wurde die CO-(2x1)-p2mg-Überstruktur ausgehend von der (1x2)-Überstruktur nach der in Kapitel 8.2. beschriebenen Methode präpariert. Anschließend wurde die Entwicklung eines halbzahligen Reflexes der (1x2)-Überstruktur nach beginnender Desorption von CO während des Übergangs von der (1x1)-Struktur in die (1x2)-Überstruktur gemessen. Ausgehend von der CO-(2x1)-p2mg-Überstruktur wurde der Kristall mit Hilfe der indirekten Heizung auf eine definierte Temperatur, die zwischen 400 K und 500 K lag, erhitzt. Diese Kristalltemperatur wurde jeweils über 10 min konstant gehalten. Die Entwicklung der Integralintensität eines halbzahligen Reflexes wurde während dieser Zeit mit dem Faradaybecher (größte Lochblende), der vorher auf die zu messende Reflexposition einjustiert war, gemessen. Die Messung der Reflexintensität während der ersten zehn Sekunden erwies sich als problematisch, weil während dieser Zeit die jeweils einzustellende Temperatur noch nicht ganz erreicht bzw leicht instabil war.

Trotzdem lassen sich neue Erkenntnisse über den Wachstumsmechanismus der (1x2)-Rekonstruktion gewinnen. In der Abb. 30 ist die Entwicklung der Integralintensität eines halbzahligen Reflexes in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Deutlich ist zu sehen, daß die Entwicklung der Reflexintensität in zwei Bereiche eingeteilt werden

kann. Zuerst ist eine starke Zunahme der Reflexintensität in einem kurzem Zeitraum festzustellen, dem eine minimale Erhöhung der Intensität über einen längeren Zeitraum folgt. Zusätzlich ist zu bemerken, daß mit zunehmender Temperatur das kurzzeitig starke Wachstum noch verstärkt wird. Die maximale Intensität des halbzahligen Reflexes wird jedoch erst bei Temperaturen um 850 K erreicht, obwohl oberhalb von 600 K keine CO-Moleküle mehr auf der Oberfläche nachweisbar sind.

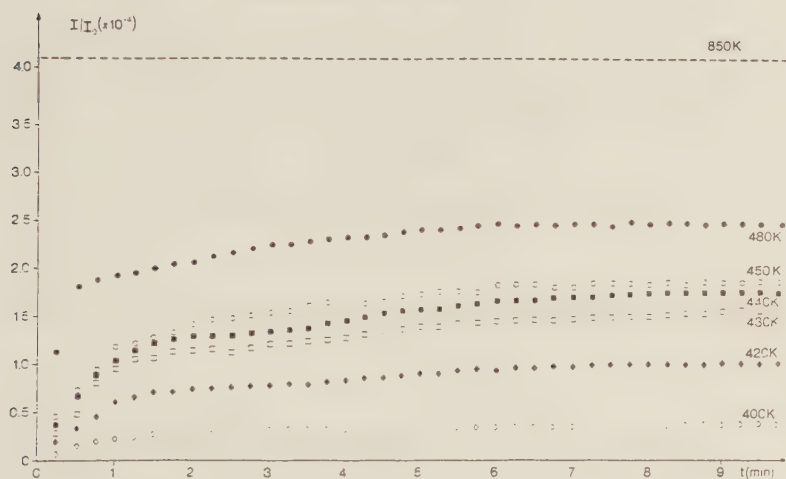


Abb. 30: Intensitäts-Zeit-Abhängigkeit des (0, 1.5)-Reflexes bei verschiedenen Temperaturen bei der Bildung der (1x2)-Rekonstruktion aus der nicht rekonstruierten Phase. Die gestrichelte horizontale Linie gibt die Temperatur an, bei der die maximale Intensität des Reflexes erreicht ist.

Zu ähnlichen Ergebnissen über Phasenübergänge kommen zwei weitere Arbeiten, die den Wachstumsmechanismus bei der Bildung einer (2x1)-Sauerstoffadsorbatstruktur auf Ni(110) / 84 / bzw. beim Übergang von der metastabilen Pt(110)(1x1)-Struktur / 72 / in die (1x2)-Überstruktur verfolgten. Eine zufriedenstellende mathematische Beschreibung für solche Wachstumsprozesse konnte bisher jedoch noch nicht gefunden werden.

Wird ein zweidimensionales regelmäßiges Wachstum der Rekonstruktion angenommen / 72 /, kann in Anlehnung an Avrami / 85 / und Kolmogorov

/ 86 / die Ausbildung der Rekonstruktion mit folgender Differentialgleichung beschrieben werden:

$$dx/dt = (1 - x)Ru^d t^d$$

mit: $x = I/I_0$ x = Intensität
 R = Keimbildungsrate der (1x2)-Bereiche
 u = Wachstumsgeschwindigkeit der (1x2)-Bereiche
 d = Dimension des Systems
 t = Zeit

nach der Lösung der Differentialgleichung ergibt sich folgender Ausdruck:

$$x = 1 - \exp(-Ru^d \frac{t^{d+1}}{d+1})$$

mit $n = d+1$ und $k = Ru^d/(d+1)$ ergibt sich
 $1 - x = \exp(-kt^n)$

wird diese Gleichung logarithmiert, ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\begin{aligned} |\ln(1-x)| &= |-kt^n| \\ \text{bzw} \quad \ln|\ln(1-x)| &= k+n\ln t \end{aligned}$$

Wird $\ln|\ln(1-x)|$ gegen $n\ln t$ aufgetragen, sollte sich eine Gerade mit der Steigung n ergeben (Abb. 31). Wie aus dem Diagramm zu sehen ist, ist dies annähernd mit der Steigung $n = 0.31$ erfüllt. Jedoch treten bei höheren Temperaturen Abweichungen vom linearen Verlauf auf. Wird $n = 0.31$ in der Gleichung $n = d+1$ eingesetzt, ergibt sich für d ein Wert von -0.69 , obwohl ein zweidimensionales System angenommen wurde. Ähnliche Werte für n ergeben sich in den vorher angeführten Untersuchungen über die Kinetik der Adsorption von Sauerstoff auf der Ni(110)-Oberfläche / 84 / bzw über die Bildung der Pt(110)-(1x2)-Überstruktur aus der metastabilen (1x1)-Struktur / 72 /.

Diese Abweichungen, die bei verschiedenen Systemen in gleicher Weise auftreten, deuten auf eine nicht ausreichende genaue Beschreibung dieses Wachstumprozesses durch das angenommene Gleichungssystem hin. Ein wesentlicher Grund für diese Ungenauigkeit ist die nicht zutreffende Annahme einer konstanten Wachstumsgeschwindigkeit. Die Ursache für diese Abweichung sind vermutlich auf der Oberfläche auftretende Defekte und Stufen, die den für die Ausbildung der Rekonstruktion erforderlichen Dif-

fusionsprozeß ungleichmäßig beeinflussen. Außerdem kann die Bildung der "missing-row"-Struktur als ein eindimensionales System ($d = 1$) angesehen werden, weil der Ab- bzw. Aufbau der linearen Atomketten vorwiegend in einer Richtung abläuft.

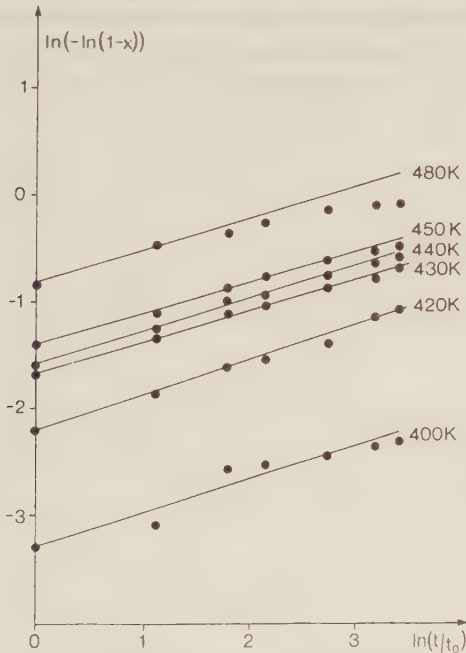


Abb. 31: Abhängigkeit der Intensität von der Zeit nach dem Gesetz von Avrami

Eine von Heinz / 72 / vorgeschlagene Anpassung des Gleichungssystems an die beobachteten Verhältnisse unter Berücksichtigung der vorher erwähnten Punkte brachte eine Annäherung der berechneten und gemessenen Werte von k und d , konnte aber auch noch nicht ausreichend genau den Wachstumsprozeß beschreiben.

Deshalb wurden in Ergänzung zu den Integralintensitätsmessungen zusätzlich Profilmessungen während des Phasenübergangs durchgeführt, um weitere Informationen über den Wachstumsmechanismus zu bekommen. Mit Hilfe des Faradaybechers (Schlitzblende senkrecht zur Bewegungsrichtung) wurde die Intensitätsverteilung auf der $0k$ -Geraden zwischen dem $(0, 1)$ - und $(0, 2)$ -Reflex gemessen / 87 /. Die Abb. 32 zeigt die Reflexprofilmessungen auf der $0k$ -Geraden nach verschiedenen langen

Heizzeiten und Temperaturen.

Überraschenderweise tauchen während des Übergangs jeweils zwei Zusatzreflexe auf, die nach vollständiger Ausbildung der (1×2) -Rekonstruktion wieder verschwinden. Diese Zusatzreflexe, die jeweils zwischen einem Grundgitterreflex und einem Überstrukturreflex erscheinen und wieder verschwinden, haben unterschiedlich große Abstände zu den direkt benachbarten Grundgitterreflexen.

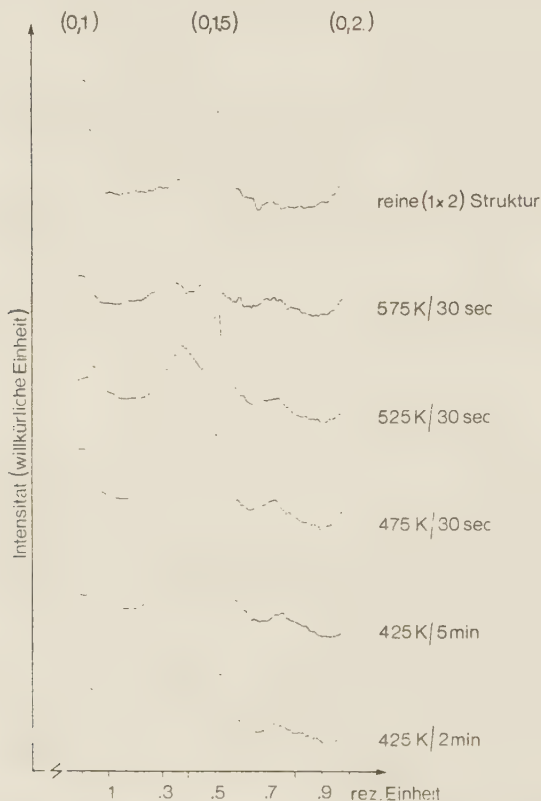


Abb. 32: Profilmessung während der Bildung der (1×2) -Rekonstruktion. Die Kurven wurden nach verschiedenen langen Heizzeiten bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Zusatzreflexe sind neben dem Überstrukturreflex zu beobachten / 87 /.

Deshalb können diese Zusatzreflexe keine drittelzahligen Reflexe sein, obwohl diese Annahme die Behauptung bestätigen würde, daß die

(1x3)-Überstruktur einen Zwischenzustand darstellt und die Bildung der (1x2)-Rekonstruktion über die (1x3)-Überstruktur abläuft. Viel wahrscheinlicher ist, daß die Zusatzreflexe durch eine Facettierung der Oberfläche während des Phasenübergangs von der nichtrekonstruierten in die rekonstruierte Struktur verursacht werden. Zusätzlich ist zu bemerken, daß weder die Überstrukturreflexe noch die Grundgitterreflexe während des gesamten Übergangs eine meßbare Reflexverbreiterung zeigen. Diese beiden vorher erwähnten Punkte weisen daraufhin, daß die Bildung der Rekonstruktion über ein Inselwachstum abläuft, wobei sich die einzelnen (1x2)-Inseln über Stufen bilden. An den Stellen der Oberfläche, wo das CO abgedamft ist, bilden sich zunächst (1x2)-Überstrukturinseln über Stufen aus, was zu einer Facettierung der Oberfläche führt. Mit zunehmender Zeit bzw Temperatur wachsen diese (1x2)-Inseln zu größeren (1x2)-Bereichen zusammen. Dies führt zu einer Glättung der Oberfläche mit wenigen Stufen und langen Terrassen und zum Verschwinden der durch die Facettierung verursachten Zusatzreflexe.

Zu ähnlichen Überlegungen über die Bildung der (1x2)-Rekonstruktion kommen auch andere Untersuchungen / 73, 74 /, die den notwendigen Massentransport bei der Entstehung der "missing-row"-Struktur über einen "cross-channel"-Diffusionsprozeß, der vermutlich über Stufen abläuft, erklären.

Eine erste, direkte Bestätigung für die Annahme einer Stufenbildung während der Rekonstruktionsbildung erbrachten Feldionenmikroskopieaufnahmen von der Pt(110)-Fläche / 32, 88 /, die während des Phasenübergangs (1x1) $\rightarrow$ (1x2) eine Zunahme der Stufenhäufigkeit zeigten.

Der Diffusionsprozeß der Platinatome kann durch mehrere Modelle beschrieben werden, von denen bisher jedoch keines eindeutig zu favorisieren ist. In Abb. 33 sind drei mögliche Modelle dargestellt.

Bei Modell a wird von einer (1x1)-Struktur mit schon existierenden Stufen und langen Terrassen ausgegangen, die den für den Aufbau der "missing-row"-Struktur notwendigen Massentransport durch einen Diffusionsprozeß über mehrere Gitterperioden ermöglichen.

Modell b geht von einer glatten Oberfläche aus und läßt dann kleine (1x2)-Inseln über Stufen entstehen. Durch die Bildung der Stufen befinden sich die einzelnen Inseln zwischenzeitlich auf verschiedenen Terrassenhöhen, die erst durch das Zusammenwachsen der einzelnen Inseln wieder ausgeglichen werden.

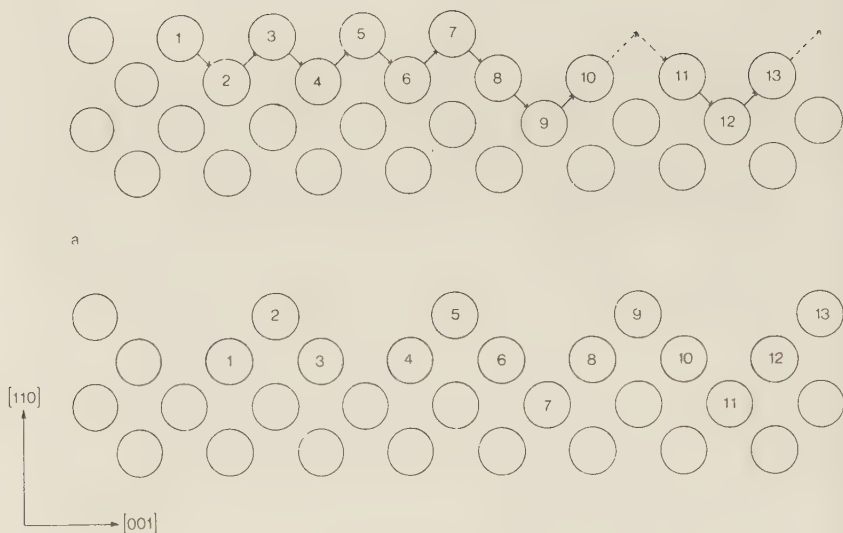


Abb. 33a: Modell für die Bildung der (1x2)-Rekonstruktion. Oberes Modell zeigt den Ausgangszustand mit der nicht rekonstruierten Phase und einer Stufe. Unteres Modell zeigt die gebildete (1x2)-Rekonstruktion.

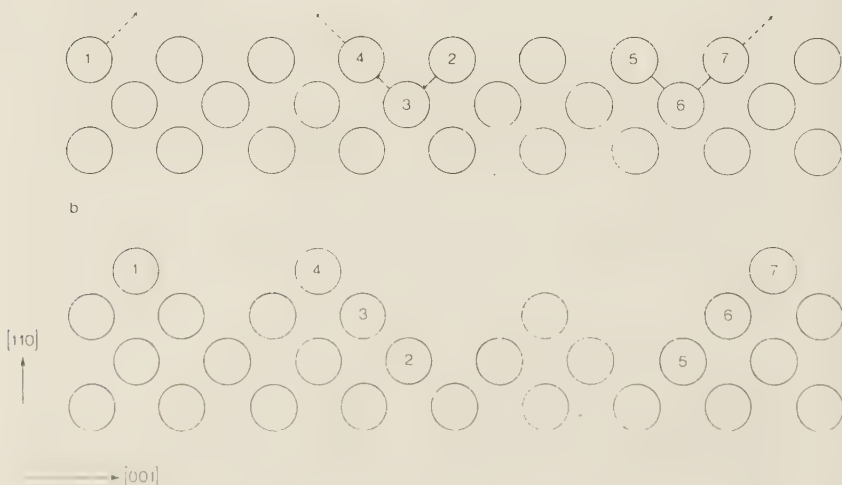


Abb. 33b: Modell für die Bildung der (1x2)-Rekonstruktion. Oberes Modell zeigt eine glatte (1x1)-Struktur. Unteres Modell zeigt die gebildete (1x2)-Rekonstruktion mit Stufen.

Modell c beschreibt die Rekonstruktionsbildung in ähnlicher Weise wie Modell b, nimmt jedoch bei der Bildung der (1×2) -Inseln kleinere (111) -Facetten an. Dies erfordert gegenüber dem Modell b jedoch einen Diffusionsschritt mehr.

Gegen dieses Modell spricht auch eine Reflexprofilanalyse vom Übergang $(1 \times 1) \rightarrow (1 \times 2)$ an der Au(110)-Oberfläche / 18 /, wo derartige Stufen nicht festgestellt wurden.

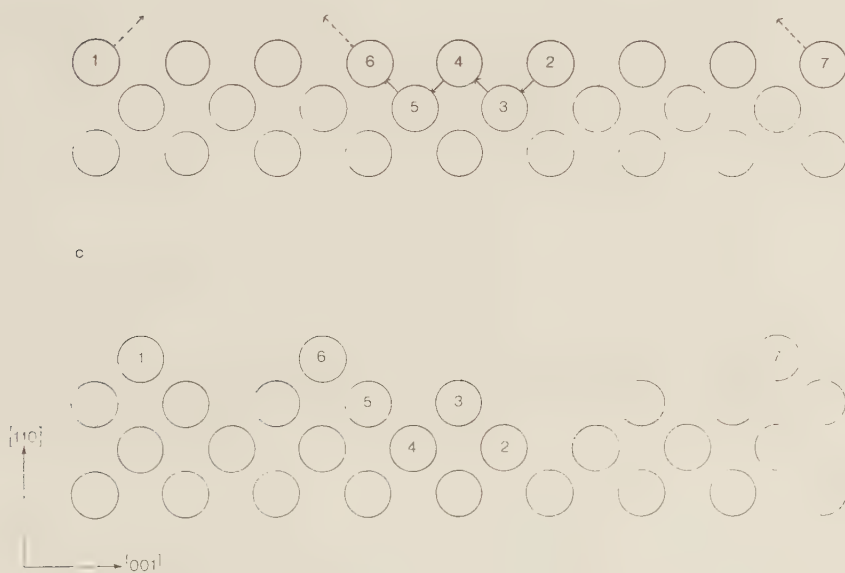


Abb. 33c: Modell für die Bildung der (1×2) -Rekonstruktion. Oberes Modell zeigt den Ausgangszustand mit einer glatten (1×1) -Oberfläche. Unteres Modell zeigt die gebildete (1×2) -Rekonstruktion mit Stufen.

Die großen (111) -Facetten verbunden mit der Ausbildung von regelmäßigen Stufen, die beim Modell b auftreten, würden auch eine sinnvolle Erklärung für das Auftreten der gemessenen Zusatzreflexe geben. Jedoch muß ausdrücklich betont werden, daß auch andere Modelle für die

Rekonstruktionsbildung mit den Reflexprofilmessungen zu vereinbaren sind.

Letztlich können nur weitergehende Untersuchungen zeigen, welches Modell als richtig anzusehen ist.

Auch bleibt noch zu klären, welchen Einfluß das abdampfende CO auf die Rekonstruktionsbildung ausübt. Es erscheint zwar nicht sehr wahrscheinlich, doch kann nicht völlig ausgeschlossen werden, daß das CO nicht nur die Rekonstruktion aufhebt, sondern auch noch zu einer verstärkten Facettierung mit zusätzlicher Stufen- und Terrassenbildung der Oberfläche beiträgt.

Diese Vermutung ergibt sich aus den Untersuchungen über die CO-Oxidation an der Pt-(110)-Oberfläche (siehe Kapitel 8.8), bei denen eine verstärkte Facettenbildung der Oberfläche beobachtet wird, wobei die Bildung der Facetten durch das zuerst adsorbierte CO mitverursacht wird.

8.6 Ermittlung der Aktivierungsenergie

Die Messungen über die Entwicklung der Überstruktureflexe während des Phasenübergangs CO-(2x1)-p2mg liefern auch eine Information über die Aktivierungsenergie, die erforderlich ist, um die Atome von der nicht-rekonstruierten in die rekonstruierte Position zu bringen. Wird die Debye-Temperatur während des Phasenübergangs als konstant angenommen, kann die Größe k aus der Abb. 31 (siehe Kapitel 8.5) als eine Funktion der Temperatur mit folgender Abhängigkeit / 72 / angesehen werden:

$$k \sim v_0 \exp \left(-\frac{E_a}{kT} \right)$$

E_a = Aktivierungsenergie k = Boltzmannfaktor

bzw $\ln k \sim -\frac{E_a}{kT}$

und $\ln k \sim 1/T$

Wird dazu die Arrhenius-Kurve aufgetragen (Abb. 34), ergibt sich in guter Näherung eine Gerade. Aus der Steigung ergibt sich die Aktivierungsenergie mit ungefähr 0.33 eV bzw 7.6 kcal/mol.

Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit einem aus einer Austrittsarmessung erhaltenen Ergebnis von 8 ± 0.5 kcal/mol / 89 /.



Abb. 34: Arrhenius Diagramm von k in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Steigung der Geraden gibt die notwendige Aktivierungsenergie für die Rekonstruktionsbildung aus der CO bedeckten Grundgitteroberfläche.

8.7 Phasenübergang $\text{CO}-(2 \times 1)-p2\text{mg} \rightleftharpoons (1 \times 3)$

Um einen direkten Vergleich zwischen der (1×2) und (1×3) -Rekonstruktionsbildung zu bekommen, wurden während des Phasenübergangs $\text{CO}-(2 \times 1)-p2\text{mg} \rightleftharpoons (1 \times 3)$ ebenfalls Reflexprofile zwischen dem $(0, 1)$ und $(0, 2)$ -Reflex in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur gemessen (Abb. 35).

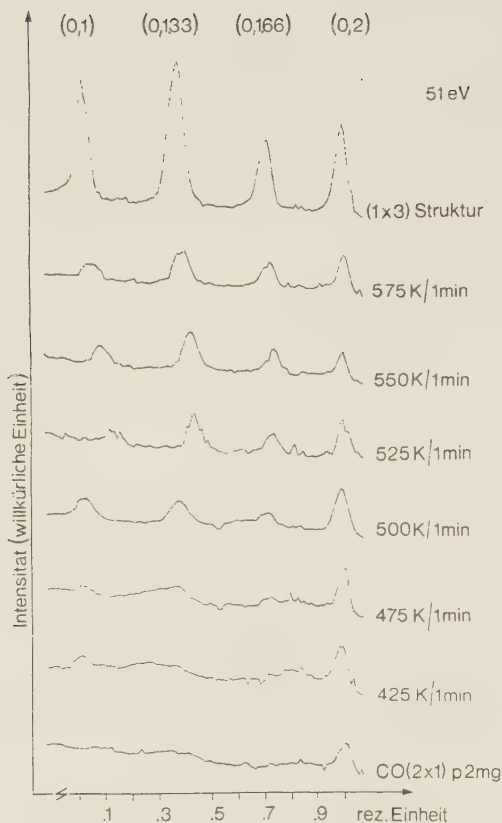


Abb. 35: Profilmessung während der Bildung der (1x3)-Rekonstruktion. Jeweils nach einer 1 Minute Heizzeit bei verschiedenen Temperaturen gemessen / 87 /.

Im Gegensatz zur (1x2)-Rekonstruktionsbildung zeigen die Profilmessungen bei der Bildung der (1x3)-Rekonstruktion keine zusätzlichen Reflexe (Abb. 35). Auch die Variation der Energie (Abb. 36) und der Zeit (Abb. 37) ändert dieses Bild nicht.

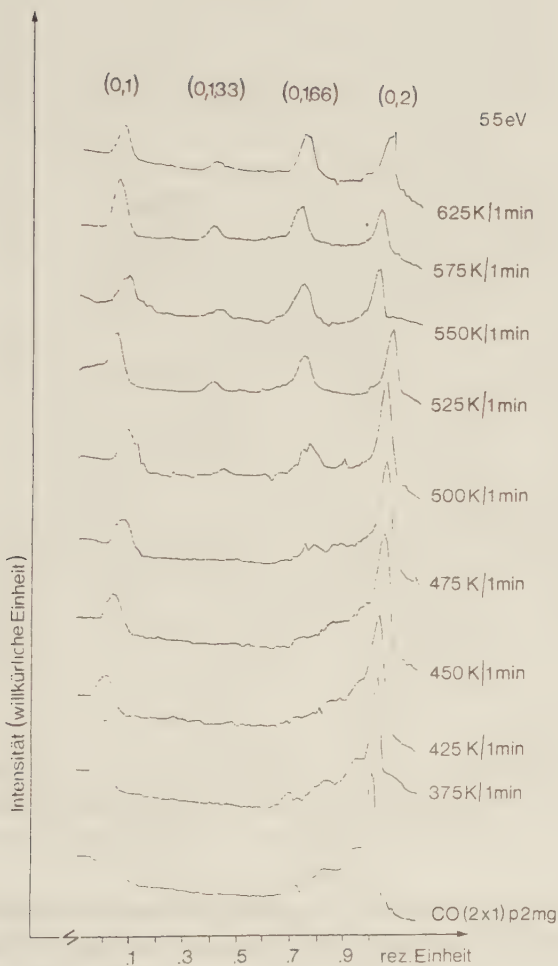


Abb. 36: Profilmessung während der Bildung der (1x3)-Rekonstruktion. Gegenüber Abb.35 veränderte Energie / 87 °.

Wie bei der (1x2)-Rekonstruktionsbildung ist auch bei der Bildung der (1x3)-Überstruktur keine meßbare Reflexverbreiterung festzustellen. Dieses Ergebnis deutet wiederum daraufhin, daß auch die Bildung der (1x3)-Rekonstruktion über ein Inselwachstum abläuft.

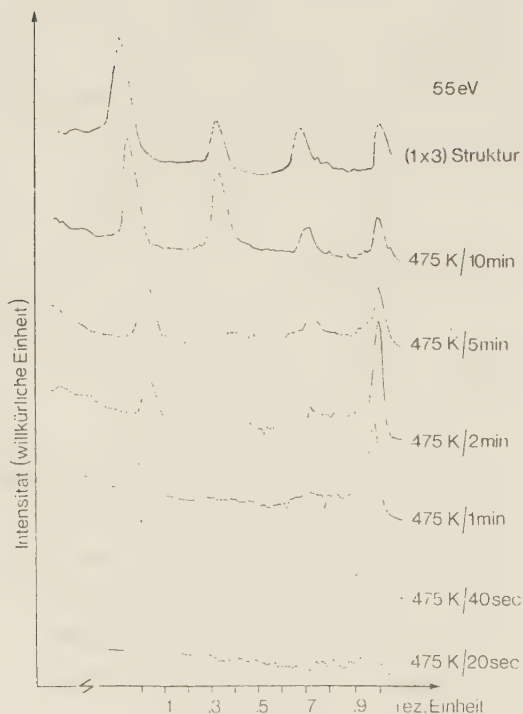


Abb. 37: Profilmessung während der Bildung der (1x3)-Rekonstruktion. Gegenüber Abb. 36 Variation der Heizdauer bei gleicher Temperatur / 87 %.

Ein gesicherte Erklärung für diesen Wachstumsmechanismus existiert auch bei der (1x3)-Rekonstruktionsbildung noch nicht, jedoch kann, wie die Abb. 38 zeigt, die Bildung der (1x3)-Rekonstruktion auch ohne Stufenbildung erklärt werden. Wird von einem (1x1)-Grundgitter ausgegangen, kann das Facettenmodell durch eine Diffusionsprozeß mit vier Zwischenzuständen direkt gebildet werden. Ein direkter Sprung von Position 1 in Position 4 ist aus energetischen Gründen äußerst unwahrscheinlich.

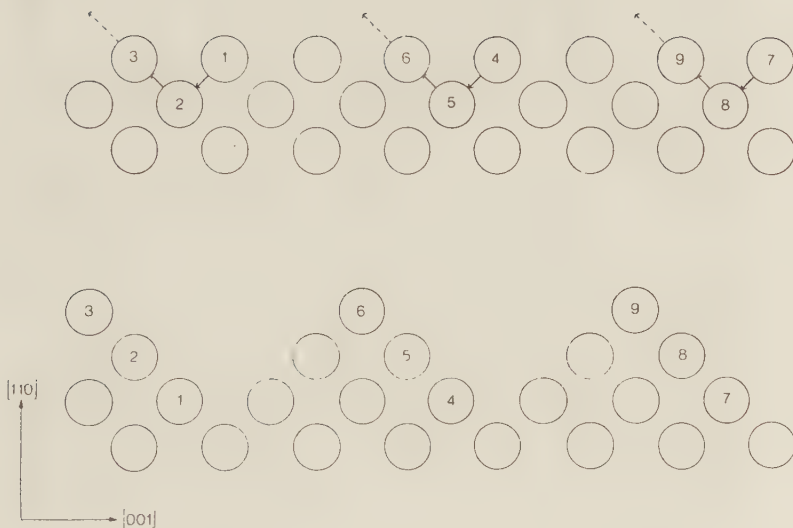


Abb. 38: Modell für die Bildung der (1x3)-Rekonstruktion. Nur vier Diffusionsschritte sind erforderlich, um vom oberen Grundgittermodell in das untere Rekonstruktionsmodell zu kommen.

Gegen dieses Modell spricht die, im Vergleich zur (1x2)-Rekonstruktion, höhere Temperatur, die notwendig ist, um die Überstrukturreflexe entstehen zu lassen. Während die halbzahligen Reflexe schon bei einer Temperatur von 390 K zu beobachten sind, erscheinen die drittelzahligen Reflexe erst bei einer Temperatur von 420 K. Dies würde bedeuten, daß für die Bildung der (1x2)-Rekonstruktion weniger Diffusionsschritte notwendig sind, als für die Entstehung der (1x3)-Rekonstruktion. Dies ist jedoch bei allen drei vorgeschlagenen Modellen für die (1x2)-Rekonstruktionsbildung nicht der Fall. Alle drei Modelle brauchen mehr oder gleich viel Diffusionsschritte wie das vorher erwähnte Modell für die Bildung der (1x3)-Rekonstruktion. Ein Grund für diese höhere Temperatur können Fremdatome sein, die den Diffusionsprozeß der Platinatome bei der Bil-

derung der (1x3)-Struktur behindern. Dies würde auch die Vermutung bestätigen, daß die (1x3)-Struktur im Gegensatz zur (1x2)-Struktur durch Fremdatome stabilisiert ist. Andererseits ist es auch möglich, daß das für die Bildung der (1x3)-Rekonstruktion vorgeschlagene Modell eine zu einfache Beschreibung des Wachstumsmechanismus darstellt.

8.8 Zusammenhang zwischen CO-Adsorption und katalytischer CO-Oxidation

Ähnlich der CO-Adsorption wird auch bei der katalytischen CO-Oxidation auf der Pt(110)-Oberfläche ein Phasenübergang verbunden mit einer Facettierung der Oberfläche beobachtet / 90, 91 /.

Auf der reinen Pt(110)-(1x2)-Oberfläche stellt sich unter definierten Bedingungen / 90 / eine kinetische Oszillation während der katalytischen CO-Oxidation ein. Verantwortlich für diese kinetischen Oszillationen, die periodisch ablaufende chemische Reaktionen darstellen, ist der reversible Phasenübergang des Substrats unter dem Einfluß der reagierenden Gase. Neben der Aufhebung der Rekonstruktion des Substrats verursacht die katalytische Reaktion die Bildung von Mikrofacetten, die sich in Reflexaufspaltungen der (0, 1)-Reflexe in $[1\bar{1}0]^*$ -Richtung bemerkbar machen. Der auslösende Schritt für die Aufhebung der (1x2)-Rekonstruktion und der Bildung von Mikrofacetten ist eine genügend hohe CO-Bedeckung ($\theta = 0.5$). Das Wachsen bzw die Größe der Mikrofacetten hängt dann von beiden Reaktionspartnern (CO und O₂) ab. Die gebildete mit CO und vernachlässigbar wenig O₂ bedeckte (1x1)-Oberfläche, die erst schwach ausgeprägte Facetten aufweist, entspricht einer noch niedrigen Reaktionsrate, weil der Haftkoeffizient von Sauerstoff noch niedrig ist. Mit zunehmender Facettierung der Oberfläche nimmt die Reaktionsrate zu, weil sich der Haftkoeffizient des adsorbierten Sauerstoffs durch die Facettierung / 90 / erhöhte. Die Facettierung der Oberfläche erreicht ein Maximum bei der höchsten Reaktionsrate. Gleichzeitig verändert sich der Zustand der Oberfläche. Die Oberfläche zeigt am Maximum der Reaktionsrate im LEED-Bild / 90 / eine "aufgerauhte" (1x2)-Rekonstruktion mit hoher Sauerstoffbedeckung und niedriger CO-Bedeckung. Diese veränderte Bedeckung bewirkt eine Erniedrigung des Facettenwachstums entsprechend der niedrigen CO-Bedeckung. Als Konsequenz wird ein thermisch bedingter Umordnungsprozeß und damit eine Abnahme der Facettenanzahl

verbunden mit einer niedrigen Reaktionsrate beobachtet, bis der Ausgangszustand mit der CO-bedeckten (1x1)-Oberfläche und geringer Facettierung erreicht ist.

In Folge dieser Mikrofacettierung erhöht sich die katalytische Aktivität des Platins, weil der Haftkoeffizient für den Sauerstoff ansteigt. Diese gesteigerte Reaktivität des Substrats bewirkt eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und eine Zunahme der Oszillationsperiode, die durch den CO- und O₂-Partialdruck und die Temperatur gesteuert werden können. Letztlich kann die Oszillation der Reaktionsraten auf eine periodische Änderung des Facettierungsgrads der Oberfläche zurückgeführt werden, was einen Übergang zwischen hoher und niedriger Reaktionsrate nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus impliziert.

Die Ausbildung der CO-(2x1)-p2mg-Überstruktur während der katalytischen CO-Oxidation wird durch die gleichzeitige Anwesenheit des Sauerstoffs, der die notwendige CO-Bedeckung nicht zulässt, verhindert.

Das Auftreten der Facetten während der CO-Oxidation wird auch durch die Entstehung von Stufen und Defektstellen, über die der Auf- bzw Abbau der Rekonstruktion abläuft, erklärt. Weshalb jedoch unterschiedliche Reflexaufspaltungen, die auf unterschiedliche Stufenformationen hinweisen, während der CO-Adsorption und CO-Oxidation beobachtet werden, ist noch unklar, obwohl beide Adsorbat-Substratsysteme einen Auf- bzw Abbau der Rekonstruktion durchlaufen und damit die gleichen atomaren Veränderungen an der Substratoberfläche verursachen. Ein wesentlicher Grund dürfte vermutlich die zusätzliche Anwesenheit von Sauerstoff bei der CO-Oxidation sein.

9. Zusammenfassung

Die Oberflächenstruktur der Platin(110)-Oberfläche und die Wechselwirkung mit Kohlenmonoxid wurde mit Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) und Augerelektronenspektroskopie (AES) untersucht.

Die Pt(110)-Oberfläche zeigt neben der schon länger bekannten (1x2)-Überstruktur unter veränderten Präparationsbedingungen noch eine (1x3)-Überstruktur als stabilen Oberflächenzustand. Die (1x3)-Überstruktur erscheint reproduzierbar nach 30 Minuten Heizen des Kristalls in 5×10^{-6} mbar Sauerstoffatmosphäre bei 1200 K und geht nach längerem Heizen (45 Minuten) bei 1800 K in die (1x2)-Überstruktur, die auch nach Heizen des Kristalls in 5×10^{-6} mbar bei Temperaturen von $T \leq 900$ K auftritt, über. Beide Rekonstruktionen zeigen im Augerelektronenspektrum keine Verunreinigungen.

Zur Erklärung dieser Überstrukturen wurden eine Reihe von Oberflächenmodellen diskutiert. Zur Bestimmung der Oberflächenstrukturen der beiden Rekonstruktionen wurden 12 bzw 19 symmetrisch unabhängige Strahlen von der (1x2)- bzw (1x3)-Überstruktur bei senkrechtem Einfall gemessen und zum Vergleich mit den Modellrechnungen herangezogen. Für beide Rekonstruktionen ergab die LEED-Strukturanalyse Strukturen vom "missing-row"-Typ mit einer (111)-Mikrofacettierung und vergleichbaren, zusätzlichen Relaxationen in den tieferen Schichten. Das Ergebnis der Strukturanalyse erbrachte für die (1x2)-Rekonstruktion mit der "missing-row"-Struktur einen Zanazzi-Jona-R-Faktor von 0.26 bzw einen Pendry-R-Faktor von 0.36 und für die (1x3)-Rekonstruktion mit der "Facetten-Struktur" einen Zanazzi-Jona-R-Faktor von 0.28 bzw einen Pendry-R-Faktor von 0.35.

Die "missing-row"-Struktur erklärt die zweifache Überperiode durch das Fehlen jeder zweiten, obersten Atomkette in [001]-Richtung, während die "Facetten"-Struktur tiefe Gräben mit (111)-Flächen besitzt. Beide Überstrukturen weisen zusätzlich eine erhebliche Kontraktion des obersten Schichtabstandes (20%) auf. Diese Änderung der Atompositionen in der obersten Schicht wirken sich auf die tieferliegenden Schichten aus, d.h. laterale Verschiebungen der in $[1\bar{1}0]$ dichtestgepackten Atomreihen in [001]-Richtung, verbunden mit einer Auf- Ab- Anordnung der Ketten gegenüber der Sollage im Volumen. Solche Änderungen der Atom-

positionen konnten bis zur 6. Schicht festgestellt werden. Generell wurde für die obersten Atome eine Kontraktion der interatomaren Abstände von 4%–6% gefunden, wobei die Abstände in Richtung der dichtgepackten Ketten erhalten bleiben, da hier keine Überperiode vorliegt.

Beide Rekonstruktionen können als Mikrofacettierung zu (111)–Flächen aufgefaßt werden, wobei die Erniedrigung der Oberflächenenergie durch die Bildung der (111)–Facetten offensichtlich durch die Zunahme der Oberfläche teilweise kompensiert wird. Die Bildung einer (1x4)–Überstruktur konnte, nur gelegentlich an vermutlich durch Verunreinigungen stabilisierten Flächen beobachtet werden.

Die Frage, welche der beiden Strukturen der stabilen Gleichgewichtskonfiguration der reinen Oberfläche entspricht, konnte noch nicht vollständig geklärt werden. Aus der Beobachtung, daß beide Rekonstruktionen durch Adsorption von CO in eine nicht rekonstruierte glatte Oberfläche mit einer geordneten CO–Adsorbatstruktur CO–(2x1)–p2mg umgewandelt werden und nach der Desorption des CO wieder erscheinen, kann geschlossen werden, daß nicht eine der beiden Strukturen als metastabile Phase vorliegt, sondern durch Fremdatome stabilisiert wird. Die Konzentration der Verunreinigungen liegt dabei unterhalb der Nachweisgrenze des hier verwendeten Augerelektronenspektrometers von ca. 0.05 Monolagen.

Die Annahme einer Stabilisierung einer der beiden Strukturen durch Fremdatome, wird auch durch die Messung des Phasenübergangs (1x3) → (1x2), bei dem die hohe Temperatur, die notwendig ist, um die (1x3)–Überstruktur in die (1x2)–Überstruktur überzuführen, nicht durch eine Aktivierungsschranke erklärt werden kann, bestätigt. Ausgehend von diesen Überlegungen muß die (1x3)–Überstruktur als ein durch Fremdatome stabilisierter Oberflächenzustand der Pt(110)–Oberfläche angesehen werden.

Der Mechanismus der Rekonstruktionsbildung wurde an Hand von Reflexprofil– und Integralintensitätsmessungen in Abhängigkeit der Zeit und Temperatur während des Phasenübergangs von der durch CO–Adsorption induzierten nichtrekonstruierten Phase in die (1x2)– bzw (1x3)–Überstruktur untersucht.

Aus den Ergebnissen ist zu ersehen, daß der Übergang von der nichtrekonstruierten Phase in die (1x2)–Überstruktur mit der Bildung von Mikrofacetten, die sich durch zwischenzeitlich auftretende Zusatzreflexe bemerkbar machen, verbunden ist. Diese Mikrofacetten werden vermutlich

durch Stufen verursacht, die durch den für den Massentransport notwendigen Diffusionsprozeß erzeugt werden. Eine Bestätigung für diese Erklärung ergaben die Messungen über die Entwicklung der halbzahligen Überstrukturreflexe während des Phasenübergangs. Die Überstrukturreflexe zeigten bei allen Temperaturen keine kontinuierliche Zunahme der Intensität. Dies deutet auf eine Störung des kontinuierlichen Wachstums der (1×2) -Überstruktur hin, die durch Defekte und den vorher erwähnten Stufen verursacht werden kann. Während des Übergangs von der nichtrekonstruierten Phase in die (1×3) -Überstruktur wurden dagegen keine Zusatzreflexe gemessen. Eine Ursache für das Fehlen dieser Zusatzreflexe ist die Möglichkeit, die (1×3) -Struktur im Gegensatz zur (1×2) -Struktur ohne weitreichende Diffusionsprozesse und Stufenbildung zu erzeugen.

Anhang

A. Ionenkanone

Die Beseitigung von Oberflächenverunreinigungen im UHV kann in vielen Fällen nur durch Beschuß mit Edelgasionen erreicht werden, was den Einbau einer Ionenkanone erforderlich macht.

Im Gegensatz zu schon vorhandenen Ionenkanonen / 9 / wurde eine geschlossene Bauweise mit direktem Gaseinlaß in den Kanonenzylinder gewählt. Das bewirkte einerseits eine deutliche Herabsetzung des Edelgaspartialdrucks im Rezipienten um zwei Größenordnung bei gleichbleibender Ionenausbeute und andererseits eine Verkürzung der Abpumpzeit zum Erreichen des UHV's auf 5 Minuten. Bei einem Emissionsstrom von 2 mA der Wolfram-Kathode (Heizstrom 3.5 A) und einer Beschleunigungsspannung von 300 eV ergab sich ein Ionenstrom von $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bei einem Argonpartialdruck von 10^{-4} mbar. Der Durchmesser des Ionenstrahls überdeckte dabei die gesamte Kristalloberfläche. Eine Zunahme des Ionenstroms war durch eine Erhöhung des Emissionsstroms bzw Argonpartialdrucks jederzeit möglich.

B. Kohlenstoff-Überstrukturen

Wie bereits in Kapitel 4. angesprochen, bildet der Kohlenstoff auf der Pt(110)-Oberfläche abhängig von der Bedeckung eine Folge von Überstrukturen aus. Diese Überstrukturen sind alle während der Präparationsphase des Kristalls beobachtet worden und werden durch aus dem Kristallvolumen segregierenden Kohlenstoff gebildet.

Prinzipiell besteht auch die Möglichkeit, diese Überstrukturen durch dissoziiertes Kohlenmonoxid zu bilden, wobei die adsorbierten CO-Moleküle durch Elektronenbeschuß oder mäßiges Heizen dissoziieren und anschließend die Sauerstoffatome desorbieren.

In der Abfolge der zu beobachtenden Überstrukturen tritt bei hoher Bedeckung (2 Monolagen) (Abb. 39a) eine diffuse Kohlenstoffüberstruktur auf, die neben den scharfen Grundgitterreflexen diffuse Linienintensitäten (Streaks) zeigt (Abb. 40a). Diese Streaks erscheinen nicht nur parallel zu den hk-Geraden, sondern kreuzen diese auch unter einem Winkel ungleich 90° . Diese Streaks verlieren mit abnehmender Bedeckung an Intensität, bis nur noch eine (1x1)-Grundgitterstruktur mit einem erhöhten Untergrund zu sehen ist. Erst ab einer Bedeckung von $\theta = 1.25$ tauchen wieder diffuse Streaks aus dem Untergrund auf, die alle parallel zu den hk-Geraden in beiden Richtungen verlaufen. Diese diffusen Streaks werden mit abnehmender Bedeckung schärfer, bis bei einer Bedeckung von ungefähr einer Monolage (Abb. 39b) sich eine (2x2)-Überstruktur mit scharfen Reflexen (Abb. 40b) ausbildet. Die Überstrukturreflexe sind zwischen den Grundgitterreflexen in beiden Richtungen und im Zentrum des reziproken Grundgitters angeordnet. Diese Überstrukturreflexe verlieren mit abnehmender Bedeckung wieder an Schärfe und gehen wiederum in diffuse Streaks über. Das LEED-Bild zeigt zwischen den scharfen Grundgitterreflexen langgezogene diffuse Streaks in beiden Richtungen. Erst bei einer Bedeckung von ungefähr 0.80 Monolagen läßt sich wieder eine geordnete (4x2)-Überstruktur (Abb. 40c) erkennen, die bei einer Bedeckung von $\theta \approx 0.75$ (Abb. 39c) am schärfsten ausgeprägt ist. Die gegenüber der (2x2)-Überstruktur zusätzlich auftretenden Reflexe befinden sich in h-Richtung zwischen den halbzahligen Reflexen und den Grundgitterreflexen. Mit weiter abnehmender Bedeckung verlieren die Überstrukturreflexe wieder an Schärfe und Intensität, bis ab einer Bedeckung von $\theta \approx 0.50$ das LEED-Bild nur noch Grundgitterreflexe und einen erhöhten Untergrund zeigt.

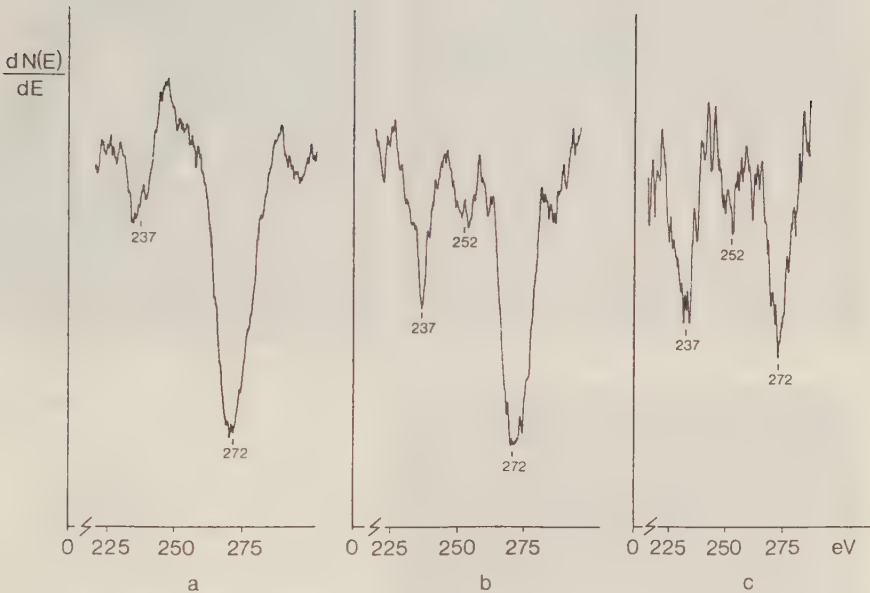


Abb. 39: Augerelektronenspektren von den drei verschiedenen Kohlenstoffüberstrukturen. Die Energien der Augerlinien von Platin (237 eV und 252 eV) und Kohlenstoff (272 eV) sind unterhalb der Spektren angegeben. Die Bedeckung errechnet sich aus Intensitäten nach der in Kapitel 3.2.2. angegebenen Methode.

Ab einer Bedeckung von $\theta \approx 0.30$ bildet sich dann in Abhängigkeit der Präparationsbedingungen eine der beiden Überstrukturen der reinen Pt(110)-Oberfläche aus. Die Überstrukturreflexe der (1x2)- und (1x3)-Überstrukturen zeigen nach ihrer Ausbildung mit abnehmenden Kohlenstoffgehalt der Oberfläche eine Zunahme der Reflexschärfe. Unterhalb von 0.1 Monolagen ist das Reflexbild der (1x2)- und (1x3)-Überstruktur von der von Kohlenstoff völlig freien Oberfläche (0.05 Monolagen) nicht mehr zu unterscheiden (siehe Kapitel 5.3.4).

Abb. 40: LEED-Beugungsbilder der Kohlenstoffüberstrukturen. Die reziproken Gitter der (2x2)- und (4x2)-Überstrukturen sind neben den jeweiligen LEED-Beugungsbildern dargestellt. (siehe nächste Seite)

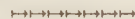




Abb. 40a

45 eV

diffuse C-Überstruktur

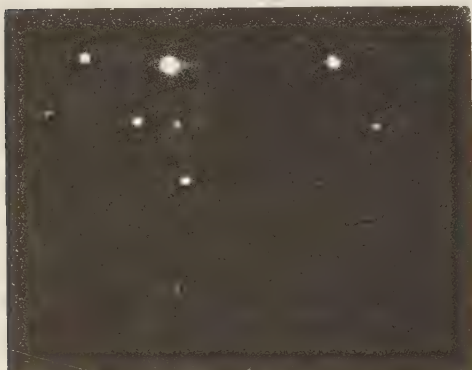
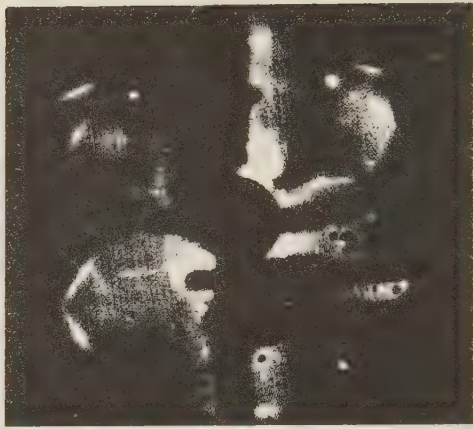


Abb. 40b

120 eV

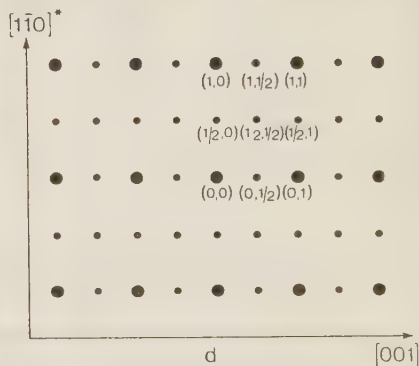
C-(2x2)-Überstruktur



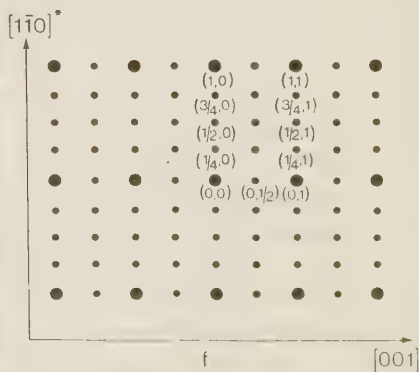
Abb. 40c

50 eV

C-(4x2)-Überstruktur



reziprokes Gitter



reziprokes Gitter

Eine Interpretation der beobachteten Beugungsbilder ist mit den vorliegenden Meßergebnissen nur unzureichend möglich. Eine genauere Aussage über die Anordnung der Kohlenstoffatome kann nur eine Strukturanalyse geben, für die jedoch Informationen über den Bindungszustand des Kohlenstoffs (atomar oder molekular) in den einzelnen Überstrukturen bisher fehlen. Bei allen Strukturüberlegungen muß jedoch die Symmetrie der Beugungsbilder und die gemessene Kohlenstoffbedeckung berücksichtigt werden. Außerdem ist zu klären, ob an den Überstrukturen eine Rekonstruktion des Substrats beteiligt ist oder nicht. Aus den beobachteten Beugungsbildern ist darüber keine eindeutige Information zu bekommen, jedoch zeigen die Überstruktureflexe bei einigen Energien eine gleichhohe bzw sogar höhere Intensität als die Grundgitterreflexe, was auf eine Rekonstruktionsbildung hindeutet.

C. Mechanismus der katalytischen CO-Oxidation nach Langmuir und Hinshelwood

Beide Reaktionpartner (CO und O₂) werden zunächst auf der Metalloberfläche adsorbiert und reagieren dann auf der Oberfläche zu CO₂ . Das entstehende CO₂ desorbiert sofort wegen dessen niedrigem Haftkoeffizienten auf Platin.



D. Erläuterung verwendeter Begriffe

a. Bedeckung

Der Quotient aus der Anzahl der Adsorbatatome und der Anzahl der in der obersten Substratschicht erhaltenen Atome drückt die kristallographische Bedeckung (θ) aus. Somit ist bei gleichviel Adsorbatatomen und Substratomen in der obersten Schicht die Bedeckung gleich 1.

b. Nomenklatur der Überstruktur

Die in dieser Arbeit verwendete Nomenklatur der Strukturen wurde von E.A.Wood / 92 / übernommen und definiert die Elementarzelle einer Überstruktur im Realraum in Einheiten der primitiven nichtrekonstruierten Substratzelle. Eine (1x1)-Struktur entspricht somit der primitiven Einheitszelle der Grundgitteroberfläche, während eine (1x2)-Struktur einer Verdopplung der Elementarzelle mit einer doppelten Translationsperiode in einer Richtung entspricht. Bei Adsorbatstrukturen, die eine niedrigere Symmetrie besitzen als die Substratzelle, wird die Symmetrie hinter der Struktur-nomenklatur angegeben.

c. Reflexindizierung

Die Beugungsreflexe des Grundgitters werden immer ganzzahlig indiziert, weshalb die Überstrukturreflexe, die zwischen den Grundgitterreflexen liegen, gebrochene Indizes aufweisen.

d. R-Faktor

Der R-Faktor (reliability factor) stellt ein Maß für die Übereinstimmung von gemessenen und berechneten I/E-Spektren dar. Je besser die Spektren übereinstimmen, desto kleiner wird der R-Faktor. In dieser Arbeit wurde der Zanazzi-Jona-R-Faktor /24/ und der Pendry-R-Faktor /25/ benutzt. Der Zanazzi-Jona-R-Faktor vergleicht im wesentlichen die Ableitungen der Kurven, während der Pendry-R-Faktor die Positionen der Minima und Maxima berücksichtigt.

Literaturverzeichnis

- 1 C. Davisson und L.H. Germer, Phys. Rev. 30 (1927) 705
- 2 G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel J. Appl. Phys. 40 (1982) 178
- 3 G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel Phys. Rev. Let. 49 (1982) 57
- 4 G. Binnig und H. Rohrer, Surface Sci. 126 (1983) 236
- 5 P.Eisenberger und W.C.Marra, Phys. Rev. Let. 46 (1981) 1081
- 6 J.P. Pendry, J. Phys. C 4 (1971) 2514
- 7 D.W. Jepsen, P.M.Marcus und F. Jona, Phys. Rev. Let. 26 (1971) 1365
- 8 H.P. Bonzel und R. Ku, J. Vakuum Sci. Technol. 9 (1972) 663
- 9 D. Wolf, Dissertation, Universität München 1972
- 10 C.C. Chang, Surface Sci. 25 (1971) 53
- 11 P.W. Palmberg et al., Handbook of Auger Electron Spectroscopy Ph. Electr. Ind. Inc., Edina (1972)
- 12 P.W. Palmberg und T.H. Rhodin, J. Appl. Phys. 39 (1968) 2425
- 13 G. Ertl und J. Küppers, Low Energy Electrons und Surface Chemistry Verlag Chemie, Weinheim (1974)
- 14 F. Kretschmar, Diplomarbeit, Universität München (1984)
- 15 S. Ferrer und H.P. Bonzel, Surface Sci. 119 (1982) 234
- 16 P. Fery, Diplomarbeit, Universität München (1983)
- 17 JCPDS-Kartei
- 18 D. Wolf, Habilitationsschrift, 1979
- 19 H.P. Bonzel und S. Ferrer, Surface Sci. 118 (1982) L263
- 20 E.Lang, Dissertation, Universität Erlangen (1982)

- 21 P. Fery, W. Moritz und D. Wolf, Phys. Rev. B 38 (1988) 7275
- 22 K.W. Jacobsen und J.K. Norskov, in: The Structure of Surface II, J.F. van der Veen, M.A. van Hove, Springer Verlag (1987) s. 118
- 23 W. Moritz und D. Wolf, Surface Sci. 163 (1985) L655
- 24 C.-M. Chan und M.A. van Hove, Surface Sci. 171 (1986) 226
- 25 N. Niehaus, Surface Sci. 145 (1985) 407
- 26 M. S. Daw, Surface Sci. 166 (1986) L161
- 27 H. Hemme und W.Heiland, Nuci. Instr. and Methods B9 (1985) 41
- 28 J.Möller, K.J.Snowden, W.Heiland, und H. Niehaus, Surface Sci. 178 (1986) 475
- 29 M. Copel und T. Gustafsson, Phys. Rev. Let. 57 (1986) 723
- 30 M. Copel, P. Fenter und T. Gustaffson, J. Vac. Sci. u Technol. A 5 (1987) 742
- 31 G. Binnig, H.Rohrer, Ch. Gerber, und E. Weibel, Surface Sci. 131 (1983) L379
- 32 G.L. Kellog, Phys. Rev. Let. 55 (1985) 2168
- 33 T.E. Jackmann, J.A. Davies, D.P. Jackson, W.N. Unertl, und P.R. Norton, Surface Sci. 120 (1982) 389
- 34 D.P. Jackson, T.E. Jackmann, J.A. Davies, W.N. Unertl, und P.R. Norton, Surface Sci. 126 (1983) 226
- 35 P. Fenter und T. Gustaffson, preprint
- 36 K.-M. Ho und K.P. Bohnen, Phys. Rev. Let. 59 (1987) 1833
- 37 K.-M. Ho und K.P. Bohnen, Europhys. Let. 4 (1987) 345
- 38 D. Tomanek, H.-J.Brocksch, und K.H.Bennemann, Surface Sci. 138 (1984) L129
- 39 D.L. Adams, H.B. Nielsen, M.A. Van Hove und A. Ignatiev, Surface Sci. 104 (1981) 47

- 40 I.K. Robinson, Phys. Rev. Let. 50 (1983) 1145
- 41 I.K. Robinson, Y. Kuk, und L.C. Feldmann, Phys. Rev. B 29 (1984) 4762
- 42 L.D. Marks und D.J. Smith, Phys. Rev. Let. 51 (1983) 1000
- 43 W. Moritz und D. Wolf, Surface Sci. 88 (1979) L29
- 44 K. Christmann und G. Ertl, Z. Naturforsch. 28a (1973) 1144
- 45 M. Salmeron und G.A. Somorjai, Surface Sci. 91 (1980) 373
- 46 M. Mundschau und R. Vanselow, Phys. Rev. Let. 53 (1984) 1085
- 47 Y. Gauthier, private Mitteilung
- 48 M.A. Van Hove und S.Y. Tong, Surface Crystallography by Low Energy Electron Diffraction (Berlin: Springer 1979)
- 49 W. Moritz, J. Phys. C17 (1984) 353
- 50 W. Hösler, W. Moritz, E. Tamura, und R. Feder, Surface Sci. 171 (1986) 55
- 51 International Tables of X-Ray Crystallography, Vol. III (Kyno Birmingham, 1962)
- 52 L. Hedin und B.I. Lundquist, J. Phys. C4, (1971) 2064
- 53 E. Zanazzi und F. Jona, Surface Sci. 62 (1978) 61
- 54 J.B. Pendry, J. Phys. C13 (1980) 937
- 55 E.C. Sowa, M.A. Van Hove, und D.L. Adams, Surface Sci. 199 (1988) 174
- 56 W. Moritz, in: Determination of Surface Structure by LEED, P.M. Marcus und F. Jona, The IBM Research Symposia series, Plenum Press 1984, New York
- 57 P. Häberle, P. Fenter und T. Gustafsson, preprint
- 58 H.J. Broksch und K.H. Bennemann, Surface Sci. 161 (1985) 321
- 59 D. Tomanek, Phys. Rev. Let. 113A (1986) 445

- 60 D. Tomanek und K.H. Bennemann, *Surface Sci.* 163 (1985) 503
- 61 M. Garofalo, E. Tosatti, und F. Ercolessi, *Surface Sci.* 188 (1987) 321
- 62 V. Heine und L.D. Marks, *Surface Sci.* 165 (1986) 65
- 63 J.C. Campuzano, A.M. Lahee und G.Jennings, *Surface Sci.* 152/153 (1985) 68
- 64 J.C. Campuzano, G. Jennings und R.F. Willis, *Surface Sci.* 162 (1985) 484
- 65 J.C. Campuzano, M.S. Foster, G. Jennings, R.F. Willis, und W. Unertl, *Phys. Rev. Let.* 54 (1985) 2684
- 66 J. Villain und I. Vilfan, *Surface Sci.* 199 (1988) 165
- 67 M.S. Daw und S.M. Foiles, *Phys. Rev. Let.* 59 (1988) 2756
- 68 B.E. Hayden, K.C. Prince, P.J. Davie, G.Paolucci und A.M. Bradshaw *Solid State Communic.* 48 (1983) 325
- 69 J.W.M. Frenken, R.L. Krams, J.F. Van der Veen, E. Holub-Krappe und K. Horn, *Phys. Rev. Let.* 59 (1987) 2307
- 70 H.P. Bonzel, N. Freyer, und E.Preuss, *Phys. Rev. Let.* 57 (1986) 1024
- 71 H.P. Bonzel und K. Dückers, to be published in: *Chemistry and Physics of Solid Surfaces* 7 (Springer Verlag, 1988)
- 72 K. Heinz, A. Barthel, L.Hammer, und K. Müller, preprint
- 73 S.H. Garofalini und T. Halicioglu, *Surface Sci.* 104 (1981) 199
- 74 S.H. Garofalini und T. Halicioglu, *Surface Sci.* 112 (1981) L775
- 75 H.P. Bonzel, *Surface Sci.* 121 (1982) L531
- 76 S.H. Garofalini und T. Halicioglu, *Surface Sci.* 121 (1982) L535
- 77 K. Heinz, *Appl. Phys.* A41 (1986) 3
- 78 T. Engel und G. Ertl, *Oxidation of Carbon Monoxid*, in *Fundamental Studies of Heterogeneous Catalysis*, Bd. IV, Her. D.A. King und D.P. Woodruff, Elsevier, Amsterdam 1982.

- 79 G. Ertl in *Catalysis, Science and Technology*, Bd. IV, Her. J.R. Anderson und M. Boudart, Springer Verlag, Berlin 1983
- 80 P. Hofmann, S.R. Bare und D.A. King, *Surface Sci.* 117 (1982) 245
- 81 D. Rieger, R.D. Schnell, und W. Steinmann, *Surface Sci.* 138 (1984) 361
- 82 M.I. Ban, M.A. Van Hove, und G.A. Somorjai, *Surface Sci.* 185 (1987) 355
- 83 P. Maciejewsky, W. Wurth, U. Höfer und E. Umbach, *Verhandlung DPG* 4 (1988) O-24.5
- 84 R.J. Behm, G. Ertl, und J. Wintterlin, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 90 (1986) 294
- 85 M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1103, 8 (1940) 212, 9 (1941) 177
- 86 A. N. Kolmogorov, *Bull. Acad. USSR, Phys. Ser.* 3 (1938) 355
- 87 S. Schreiner, *Diplomarbeit, Universität München* (1988)
- 88 Qiaojun Gao und T.T. Tsong, *Phys. Rev. Let.* 57 (1986) 452
- 89 M. Eiswirth und G. Ertl, *Surface Sci.* 177 (1986) 90
- 90 S. Ladas, R. Imbihl und G. Ertl, *Surface Sci.* 197 (1988) 153
- 91 S. Ladas, R. Imbihl und G. Ertl, *Surface Sci.* 198 (1988) 42
- 92 E. A. Wood, *J. Appl. Phys.* 35 (1964) 1306

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität München angefertigt.

Herrn Prof. Dr. D. Wolf danke ich für die Anregung dieser Arbeit, die Unterstützung bei ihrer Durchführung und die stete Bereitschaft zur Diskussion.

Herrn Prof. Dr. W. Moritz danke ich für die Überlassung seiner Rechenprogramme für die Intensitätsrechnungen und für die stete Unterstützung durch kritische und hilfreiche Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. H. Schulz danke ich für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes und für die Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Dipl.-Min. R. Buchtler möchte ich für die Hilfe bei der Lösung zahlreicher Hard- und Software-Probleme bei der automatischen Datenerfassung und Auswertung danken.

Frau S. Schreiner danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Für die technische Unterstützung bei der Beseitigung mechanischer Probleme und für die sorgfältige Arbeit bei der Entwicklung und Anfertigung neuer Meß- und Steuervorrichtungen möchte ich mich bei Herrn H. Plöckl, Herrn H. Antesberger, Herrn J. Csiszar und den übrigen Herren der Institutswerkstatt bedanken.

Für die Hilfe bei der Lösung zahlreicher elektronischer Probleme möchte ich mich bei Herrn W. Schmidt und Herrn P. Holler bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Frau R. Wunderlich für die etlichen für diese Arbeit angefertigten Graphiken und Reproduktionen. Außerdem möchte ich mich bei Frau G. Schubert für die Durchführung der photographischen Arbeiten bedanken.

Nicht zuletzt möchte ich meiner Freundin Ute Koob danken, die nicht nur viel Geduld und Verständnis für diese Arbeit aufbrachte, sondern mir auch bisweilen wieder den nötigen Auftrieb zum Weitermachen gab.

Lebenslauf

Name: Peter Fery, geb. 24.10.57, Basel (Schweiz)

Eltern: Dr. Paul Fery und Eva Fery (geb. Emmerling)

Staatsbürgerschaft: deutsch

Schulbildung: 1964–1968 Volksschule in Basel
1968–1972 Humanistisches Gymnasium in Ettal
1972–1978 Mathematisch–naturwissenschaftliches Gymnasium in
Ottobrunn
1978 Abitur

Studium: 1978–1982 Studium der Mineralogie/Kristallographie
1983 Diplomarbeit
Thema: "Beugung langsamer Elektronen an der Pt(110)–Ober–
fläche"

Ab 1984 wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Kristallographie und Mineralogie
der Universität München.

